LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

# LES EFFETS THERMIQUES DE LA DIFFUSION

Par L. WALDMANN.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, maintenant à Tailfingen (Wurtemberg — Allemagne).

**Sommaire.** — La diffusion s'accompagne généralement d'un courant calorifique qui crée des gradients de température, phénomène relié étroitement à la diffusion thermique. En effet, la théorie cinétique rigoureuse des gaz ou la thermodynamique généralisée démontrent que l'énergie $\alpha k T$ ($\alpha$ facteur de diffusion thermique, $k$ constante de Boltzmann, $T$ température absolue) traverse un plan séparant deux molécules d'espèces différentes au moment où celles-ci sont échangées par diffusion. Les équations fondamentales de ce nouvel effet sont appliquées à l'étude : 1° de la diffusion de gaz au repos et 2° de la diffusion entre deux courants permanents de gaz. Dans le premier cas on trouve des différences temporaires de température (effet non stationnaire). Pour $N_2|H_2$ par exemple on calcule environ 6° de différence au maximum. Pour l'évaluation exacte, l'introduction de l'intégrale température-temps est importante. Dans le second cas on doit s'attendre à des différences constantes de température (effet stationnaire). L'introduction de l'intégrale température-chemin est ici avantageuse. L'étude expérimentale de l'effet non stationnaire, basée sur l'évaluation appropriée des enregistrements d'un thermomètre électrique, confirme l'influence prévue par la théorie de la forme du récipient. De plus, la validité de la théorie étant admise, l'effet permet de déterminer $\alpha$ et $D$ (coefficient de diffusion). La théorie étant confirmée aussi à cet égard, lesdits coefficients ont été mesurés pour presque toutes les combinaisons binaires de $H_2$, $D_2$, $N_2$, $O_2$, A, $CO_2$. L'effet stationnaire a été démontré également par des expériences très simples et sa dépendance théorique des vitesses d'écoulement a été confirmée. Des valeurs $\alpha$ trouvées pour $N_2|H_2$ s'accordent bien avec celles qu'a données l'effet non stationnaire. Quant aux liquides, selon la théorie on doit s'attendre à des effets minimes, le rapport à l'effet gazeux avec même $\alpha$ étant donné par $\frac{D}{K}$, quotient de l'ordre du 1/100e ($K$ conductibilité de température).

1. **Introduction.** — La théorie cinétique montre, comme l'on sait, qu'un gradient de température produit dans un mélange de gaz un courant de diffusion thermique qui a pour conséquence, en état stationnaire, une séparation partielle des composants [1]. La diffusion thermique convenablement amplifiée a pris une grande importance pour séparer des gaz, notamment des isotopes [2].

D'autre part, un gradient de composition dans un mélange de gaz produit un courant calorifique d'où résultent des hétérogénéités de température pendant la diffusion. Cet effet thermique de la diffusion ne fut discuté et démontré que récemment [3, 4]. Depuis la théorie a été complétée [5] et des expériences systématiques ont été exécutées [6, 7]. Un résumé de ces études est donné ici.

2. **Les équations fondamentales de l'effet thermique de diffusion** [3, 4, 5]. — Soient $n$ la densité totale de particules dans un mélange binaire de gaz; $\gamma$ et $1-\gamma$ les concentrations relatives des composants, fonctions du temps $t$ et des coordonnées spatiales $x$, $y$, $z$; $T$ la température absolue; $c_p$ la chaleur spécifique à pression constante $p$; $v$ le volume spécifique; $D$ et $\lambda$ les coefficients de diffusion et de conductibilité calorifique; $\alpha$ le facteur de diffusion thermique; $k$ la constante de Boltzmann. Soit $\vec{u}$ la vitesse locale moyenne du gaz prise sur

les particules de différentes sortes. La conservation des particules et de l'énergie s'exprime par les équations

$$\frac{d\gamma}{dt} = \operatorname{div} D[\operatorname{grad}\gamma + \alpha\gamma(1-\gamma)\operatorname{grad}\log T], \tag{1}$$

$$\frac{c_p}{v}\frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T + \alpha k T n D \operatorname{grad}\gamma), \tag{2}$$

où, pour abréger, on pose

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u}\operatorname{grad}. \tag{3}$$

Dans (2), grad $p$ et l'influence de la viscosité, ne jouant pratiquement aucun rôle dans ce qui suit, ont été négligés. Les équations (1) et (2) sont démontrées par la théorie cinétique des gaz basée sur l'équation de Boltzmann [1, 4, 5], ou par la thermodynamique généralisée [9, 10] (*voir* § 7). Nous nous limitons ici à une brève discussion.

De (1) on déduit la séparation par un gradient de température. Si celui-ci est produit par la diffusion elle-même, il est relativement petit, comme nous verrons, et l'on a donc dans ce cas

$$\frac{d\gamma}{dt} \approx \operatorname{div} D \operatorname{grad}\gamma. \tag{4}$$

(2) gouverne le nouvel effet thermique. Le terme essentiel est le courant thermique de diffusion

$$\vec{q}_{\text{diffusion}} = -\alpha k T n D \operatorname{grad}\gamma. \tag{5}$$

Le courant de diffusion ordinaire étant donné par $-nD$ grad $\gamma$, équation (5) signifie que l'énergie $\alpha kT$ passe par un plan séparant deux molécules de différente sorte quand celles-ci sont échangées par diffusion. Supposant $\alpha = 1$, ordre presque atteint en certains cas (p.e. $N_2|H_2$), on peut dire qu'une sorte de molécules ou l'autre agit comme ayant un degré de liberté en plus ou en moins $\left(\text{correspondant à l'énergie } \pm\frac{1}{2}kT\right)$. Donc l'équipartition de l'énergie est sensiblement dérangée et l'on doit s'attendre à un considérable effet thermique. Nous attirons l'attention sur le fait que la température moyenne d'un gaz, enfermé dans un vaisseau à parois imperméables aux molécules et à la chaleur, ne varie point pendant la diffusion parce que la composante normale de $\vec{q}_{\text{diff}}$ disparaît exactement à la surface. Enfin, remarquons que le même facteur $\alpha$ est valable pour la diffusion thermique et pour le courant thermique de diffusion, ainsi reliés étroitement. Les signes en (1) et (2) sont tels que le composant préférant dans un gradient de température la région froide est refroidi par le courant thermique de diffusion.

3. **Théorie phénoménologique de l'effet non stationnaire** [3, 4, 5]. — Supposons le gaz enfermé entre des parois fixes de manière qu'on ait $\vec{u} = 0$. Supposons en outre que $D$, $\lambda$, $\alpha$ et la conductibilité de température

$$K = \lambda\frac{v}{c_p} \tag{6}$$

soient indépendants du temps et des coordonnées spatiales. Alors, posant

$$\delta T = \alpha T \frac{k}{\frac{c_p}{nv}} = \alpha T \frac{R}{C_p}, \tag{7}$$

où $R$ est la constante des gaz parfaits et $C_p$ la chaleur spécifique par molécule-gramme, on aura, avec

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2},$$

au lieu de (1) et (2)

$$\frac{\partial\gamma}{\partial t} = D\,\Delta\gamma, \tag{8}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K\,\Delta T + \delta T\frac{\partial\gamma}{\partial t}. \tag{9}$$

Pour obtenir une solution simple, supposons que le gaz se trouve entre deux plaques infinies adiabatiques situées à $x = \pm l$ et que les parties à $x \gtrless 0$, ayant des compositions différentes avant la diffusion, soient séparées par une membrane à $x = 0$. Supprimons celle-ci au moment $t = 0$. Tenant compte de (8) et (9) on vérifie facilement

$$T = T_0 + \delta T\frac{D}{D-K}[\gamma(x, t, D) - \gamma(x, t, K)]. \tag{10}$$

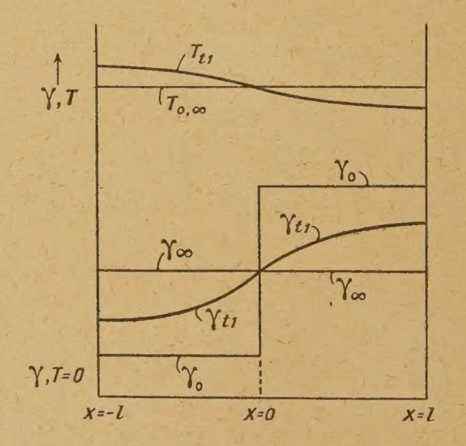



Fig. 1. — Concentration relative $\gamma$ et température $T$ qualitativement en fonctions de la coordonnée spatiale $x$, pour $t = 0$, $\infty$ et pour $t_1$, un moment intermédiaire.

Le premier $\gamma$ dans la parenthèse désigne la solution de (8) déterminée par la condition initiale indiquée et par la condition $\frac{\partial\gamma}{\partial x} = 0$ pour $x = \pm l$; le second $\gamma$ est obtenu en remplaçant $D$ par $K$. $T_0$ est la température constante à l'instant $t = 0$ et pour $t$ infini.

Si $K \gg D$, le second $\gamma$ tend rapidement vers $\gamma_\infty$, la concentration relative uniforme pour $t = \infty$. Alors on aura, aussitôt après $t = 0$,

$$T \approx T_0 - \delta T \frac{D}{K} [\gamma(x, t, D) - \gamma_\infty], \tag{11}$$

qui donne directement la variation de la température (*fig.* 1). On y suppose $\alpha > 0$, ce qui signifie, selon (1), que $\gamma$ soit la concentration relative du composant qui, en diffusion thermique, préfère la région froide; il est donc refroidi. Comme valeurs extrêmes on tire de (11)

$$(T - T_0)_{\text{extrême}} \approx \delta T \frac{D}{K} (\gamma_\infty - \gamma_0) \qquad (K \gg D). \tag{12}$$

Mais pour les gaz, $K$ et $D$ sont du même ordre. Le cas $K = D$ a été discuté précédemment [4]. Nous n'en citons que le résultat

$$(T - T_0)_{\text{extrême}} = 0{,}24\, \delta T (\gamma_\infty - \gamma_0) \qquad (K = D), \tag{13}$$

valable pour le voisinage du plan $x = 0$. Considérons des exemples numériques. Pour $N_2|H_2$ on a

$$C_p = \frac{7}{2} R \qquad \text{et} \qquad \alpha \approx 0{,}3$$

(correspondant à $\gamma = 0{,}5$; $\alpha$ dépend fortement de la composition dans ce cas). Posant $T = 300°$ K, on calcule à partir de (7) $\delta T = 26°$, et d'après (13), avec

$$\gamma_\infty - \gamma_0 = \mp 0{,}5, \qquad (T - T_0)_{\text{extrême}} = \mp 3{,}1°.$$

Pour $^{22}Ne|^{20}Ne$ on a

$$C_p = \frac{5}{2} R \qquad \text{et} \qquad \alpha \approx 0{,}03,$$

ce qui donne

$$(T - T_0)_{\text{extrême}} = \mp 0{,}4°.$$

L'ordre de l'effet, montré d'avance par un tel calcul, fut tout de suite confirmé par l'expérience [3].

Pour comparer exactement la théorie avec l'expérience il est préférable de considérer, au lieu de la température elle-même, son intégrale par rapport au temps

$$\Phi = \int_0^\infty (T - T_\infty)\, dt. \tag{14}$$

Si pour $t = 0$ et $t$ infini, la température est uniforme et de la même valeur $T_0$, on tire de (9) l' « équation de Poisson »

$$\Delta\Phi = \frac{\delta T}{K} (\gamma_0 - \gamma_\infty) = \frac{\alpha p}{\lambda} (\gamma_0 - \gamma_\infty). \tag{15}$$

Dans la seconde représentation on a fait usage de la loi des gaz parfaits $p = nkT$. Dans le cas du gaz enfermé entre deux plaques, supposées à la même température constante, on déduit aisément de (15),

$$\Phi = \frac{\alpha p}{\lambda} (\gamma_0 - \gamma_\infty) \frac{1}{2} x(x - l), \tag{16}$$

ce qui montre que $\Phi$ est extrêmum pour $x = \pm \frac{l}{2}$.

Ce cas étant encore trop idéalisé, on a considéré un récipient cylindrique (rayon R, longueur de chaque chambre $l$) (*fig.* 2). L'équation (15), complétée

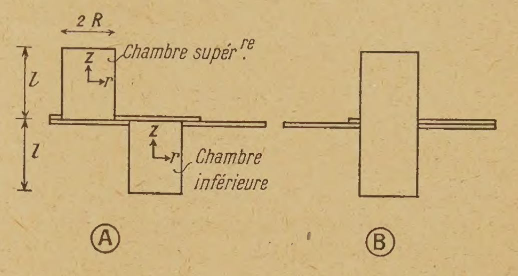



Fig. 2. — Schéma de l'appareil pour l'effet non stationnaire; section axiale du récipient cylindrique : A, avant la diffusion; B, lors de la diffusion.

par la condition $\Phi_{\text{surface}} = 0$, est résolue par des séries fortement convergentes de fonctions de Bessel [5]. En particulier, on obtient

$$\overline{\Phi} = \frac{1}{R} \int_0^R \Phi\, dr = \frac{\alpha p}{\lambda} (\gamma_\infty - \gamma_0) \frac{R^2}{8} g\left(\frac{z}{l}, \frac{l}{R}\right), \tag{17}$$

où $r$ et $z$ sont des coordonnées cylindriques définies pour chaque chambre (*fig.* 2) et $g$ une fonction numérique dont plusieurs valeurs sont portées dans le Tableau I.

TABLEAU I. — *Valeurs calculées de $g$ (17) pour $z = 0$.*

| $\frac{l}{R}$ ... | 0,52 | 1 | 1,67 | 3,33 | 10 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $g$.... | 0,22 | 0,58 | 0,97 | 1,28 | 1,33 | 1,33 |

Enfin, remarquons que, grâce aux parois isothermes, dans tous les cas pratiques la conduction thermique est plus rapide que la diffusion. Par conséquent, c'est le dernier terme de (9) qui détermine le comportement asymptotique ($t \to \infty$) de la température. Or, par la théorie de diffusion, basée sur (8), on sait bien que $(\gamma - \gamma_\infty)_{\text{asympt.}} \sim e^{-\omega t}$ (1), avec

$$\omega = \frac{\pi^2 D}{4 l^2}, \tag{18}$$

dans le cas des deux plaques et du cylindre. On a donc

$$(T - T_\infty)_{\text{asympt.}} \sim \frac{\partial \gamma}{\partial t} \sim e^{-\omega t}. \tag{19}$$

La température redevient uniforme et la diffusion se ralentit suivant la même loi.

(1) Le signe « $\sim$ » veut dire « proportionnel à ».

**4. Théorie phénoménologique de l'effet stationnaire** [7]. — Entre des courants gazeux une diffusion permanente peut s'installer qui aura pour conséquence des différences fixes de température. C'est ce qu'on nommera l'effet stationnaire. Posant $\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} = 0$ et supposant $D$, $K$, $\lambda$, $\alpha = \text{const}$, on a, au lieu de (1) et (2),

$$\vec{u} \operatorname{grad} \gamma = D \Delta \gamma, \tag{20}$$

$$\vec{u} \operatorname{grad} T = K \Delta T + \delta T \vec{u} \operatorname{grad} \gamma. \tag{21}$$

Imaginons-nous d'abord que les deux courants de gaz coulent dans la direction de $+z$ à la vitesse uniforme et constante $w$, l'un entre le plan $x = 0$ et une plaque adiabatique à $x = +l$, l'autre entre le plan $x = 0$ et une plaque à $x = -l$. Pour $z < 0$ les courants sont séparés par une membrane demi-plane située à $x = 0$, de manière que pour $z < 0$ les compositions $\gamma$ pour $x \gtrless 0$ puissent être uniformes, mais différentes l'une de l'autre

$$\gamma_{-\infty}(x < 0) = \gamma_0(x < 0) \neq \gamma_{-\infty}(x > 0) = \gamma_0(x > 0).$$

Supposons les températures égales pour $x \gtrless 0$, $z < 0$ et $z = \infty$, c'est-à-dire $T_{-\infty} = T_0 = T_\infty$. L'équation analogue à (10), est :

$$T = T_0 + \delta T \frac{D}{D - K} [\gamma(x, z, D) - \gamma(x, z, K)]. \tag{22}$$

$\gamma$ peut être tiré de (20); ensuite (22) permet de discuter l'allure de la température. Mais en particulier, si $w \gg \frac{D}{l}$ on a, avec une bonne approximation,

$$w \frac{\partial \gamma}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} \right) \approx D \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2}.$$

En comparant avec (8), on voit que si la vitesse d'écoulement n'est pas trop petite, les formules de l'effet stationnaire s'obtiennent en remplaçant simplement $t$ par $\frac{z}{w}$ dans celles de l'effet non stationnaire. Il s'ensuit que les deux effets sont du même ordre.

Afin d'obtenir des résultats théoriques exacts pour des dispositifs réalisables, supposons comme ci-dessus deux courants dans la direction de $+z$ ayant maintenant la vitesse non uniforme $w = w(x, y)$, et introduisons

$$\Psi(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} (T - T_0) \, \mathrm{d}z. \tag{23}$$

Intégrant (21) par rapport à $z$, on obtient, en utilisant la loi des gaz parfaits,

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{\delta T}{K} (\gamma_{-\infty} - \gamma_\infty) w = \frac{\alpha p}{\lambda} (\gamma_{-\infty} - \gamma_\infty) w, \tag{24}$$

équation analogue à (15). L'équation (24) se résout aisément si les gaz coulent dans deux tubes isothermes (I, II dans la figure 3) à section circulaire de même rayon $R$, communiquant l'un avec l'autre par une fente étroite qui, à partir de $z = 0$, s'étend le long d'une génératrice commune. La fente doit

Fig. 3. — Schéma de l'appareil pour l'effet stationnaire : A, section transversale des tubes; B, section longitudinale des tubes.

être suffisamment longue pour que les gaz se soient complètement mêlés par diffusion après être passés devant elle. Le courant dans chaque tube sera du type de Poiseuille

$$w_{\text{I,II}} = 2 \overline{w}_{\text{I,II}} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right), \tag{25}$$

$\overline{w}_{\text{I,II}}$ désignant les vitesses moyennes des gaz, $r$ le rayon (distance de l'axe) dans le tube envisagé. Posant dans (24),

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left( r \frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}r} \right),$$

on obtient sans difficulté,

$$\Psi_{\text{I,II}} = \frac{3}{8} R^2 p \left[ \frac{\alpha}{\lambda} (\gamma_\infty - \gamma_{-\infty}) \overline{w} \right]_{\text{I,II}} \left( 1 - \frac{4}{3} \frac{r^2}{R^2} + \frac{1}{3} \frac{r^4}{R^4} \right). \tag{26}$$

On y voit que les $\Psi_{\text{I,II}}$ sont extrêmums pour $r = 0$. Mais pour calculer les $\Psi$, il faut encore éliminer $\gamma_\infty$. Or, la conservation de la matière exige que

$$\overline{w}_{\text{I}} \gamma_{-\infty,\text{I}} + \overline{w}_{\text{II}} \gamma_{-\infty,\text{II}} = (\overline{w}_{\text{I}} + \overline{w}_{\text{II}}) \gamma_\infty. \tag{27}$$

Introduisant la « vitesse réduite »

$$\overline{w} = \frac{\overline{w}_{\text{I}} \overline{w}_{\text{II}}}{(\overline{w}_{\text{I}} + \overline{w}_{\text{II}})}, \tag{28}$$

on tire de (26) et (27) les valeurs suivantes pour $r = 0$,

$$\Psi^*_{\text{I(II)}} = + \frac{3}{8} R^2 p \left( \frac{\alpha}{\lambda} \right)_{\text{I(II)}} (\gamma_{-\infty,\text{II}} - \gamma_{-\infty,\text{I}}) \overline{w}. \tag{29}$$

En particulier, si $\left( \frac{\alpha}{\lambda} \right)_{\text{I}} = \left( \frac{\alpha}{\lambda} \right)_{\text{II}}$, on a

$$\Psi^*_{\text{I}} = - \Psi^*_{\text{II}},$$

quel que soit le rapport $\frac{\overline{w}_{\text{I}}}{\overline{w}_{\text{II}}}$ des vitesses.

**5. Étude expérimentale de l'effet non stationnaire** [6]. — L'appareil consistait en deux chambres cylindriques, arrangées verticalement, de diamètre $2R = 4$ cm et de hauteur variable $l$. En position A (*fig.* 2) les chambres sont remplies de

gaz différents au moyen de tubes non dessinés dans la figure; après passage à la position B, la diffusion commence. Dans chaque chambre un fil de platine (longueur 4 cm, diamètre 0,015 mm) était tendu (en hauteur variable) le long d'un diamètre. La température était mesurée par un pont de Wheatstone, la déviation du galvanomètre étant enregistrée photographiquement.

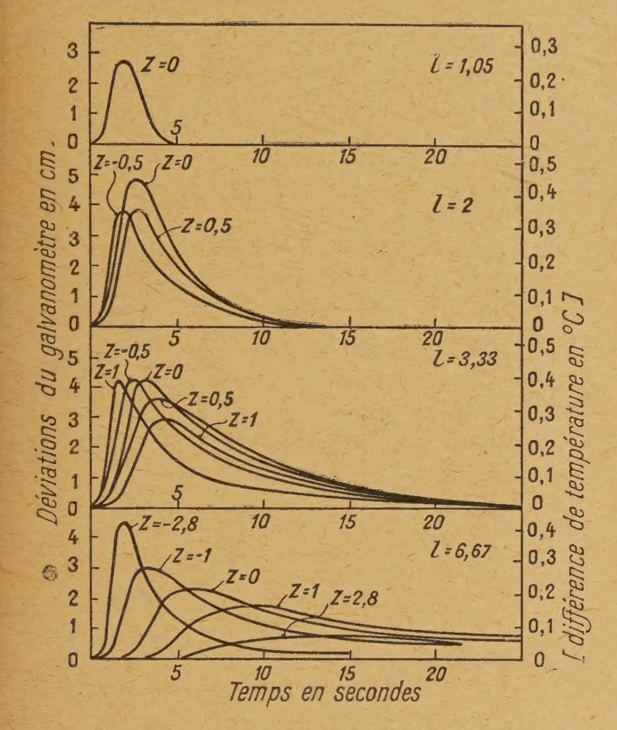



Fig. 4. — Déviations enregistrées du galvanomètre, obtenues avec diverses hauteurs $l$ (cm) des chambres de diffusion et diverses positions $z$ (cm) du fil de platine. L'échelle à droite correspond à la sensibilité statique du thermomètre électrique. $t = 0$ : commencement de diffusion. Chambre supérieure.

Il faut remarquer que l'intégrale température-temps $\Phi$ [*voir* (14) et (17)], ou l'excès asymptotique de température $(T - T_\infty)_{\text{asympt}}$ [*voir* (19)], sont obtenus exactement, ou presque dans cette expérience, par l'évaluation des enregistrements, tandis que le détail du comportement de la température est en général défiguré. L'équation de mouvement de la bobine du galvanomètre s'écrit

$$\theta \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \rho \frac{d\varphi}{dt} + \delta\varphi = \delta C \frac{1}{R} \int_0^R (T - T_0)\, dr, \quad (30)$$

où $\varphi$ est l'angle de déviation, $\theta$ le moment d'inertie, $\rho$ le coefficient de frottement, $\delta\varphi$ le moment réactif, $C$ coefficient de sensibilité (à déterminer expérimentalement). L'intégration de (30) montre que

$$\frac{1}{C} \int_0^\infty \varphi\, dt = \overline{\Phi}. \quad (31)$$

Et d'après (19) et (30) on a évidemment, si la période du galvanomètre n'est pas trop longue,

$$\varphi_{\text{asympt}} \sim e^{-\omega t}. \quad (32)$$

D'abord l'influence de la géométrie de l'appareil fut étudiée employant la diffusion de $N_2$

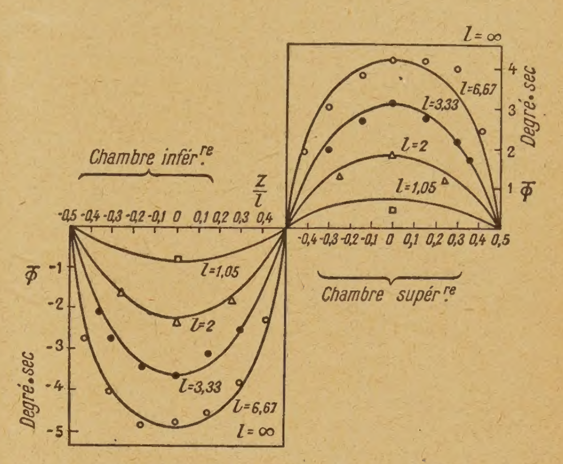



Fig. 5. — Valeurs mesurées de $\overline{\Phi}$, *voir* (31), réduites à 1 atm, 20°C. Courbes calculées d'après (17).

pur (chambre inférieure) au contact d'un mélange de 80 pour 100 $N_2$, 20 pour 100 $H_2$ (chambre supérieure). Plusieurs enregistrements obtenus sont reproduits figure 4. Selon (31) la détermination des aires donne les valeurs de $\Phi$, comparées dans la figure 5 avec les résultats théoriques. Les courbes qui sont,

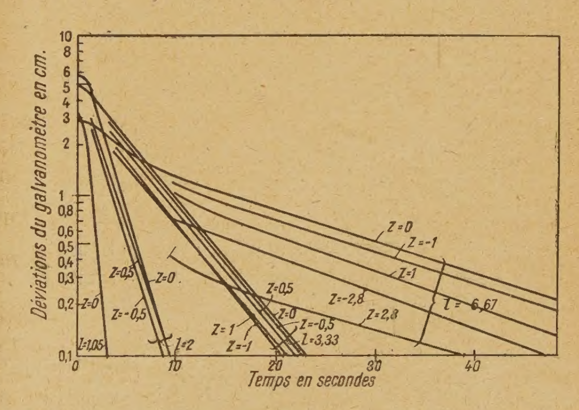



Fig. 6. — Déviations enregistrées figure 4, représentées en échelle logarithmique. $t = 0$ : maximum de déviation. (Pour être tout à fait exact : ce sont les courbes analogues à celles de fig. 4, mais valables pour la chambre inférieure qui ont été employées.)

comme on voit, bien en accord avec l'expérience, sont calculées par (17), en posant $\alpha = 0,22$ et prenant des valeurs connues pour $\lambda$. Enfin, représentant les enregistrements de la figure 4 dans une échelle logarithmique, on obtient la figure 6,

caractérisée par l'allure asymptotique rectiligne des logarithmes des déviations. Cela confirme exactement (32). Et de plus, pour différentes valeurs de la hauteur $l$, on trouve par les inclinations des diverses droites d'après (18) la même valeur $D = 0,76\ cm^2 : sec$ (réduite à 1 atm, 20° C).

Ensuite, l'appareil restant dans une position fixe, $\alpha$ et $D$ ont été mesurés, la validité de la théorie étant provisoirement admise, d'après ladite méthode employant presque tous les couples des gaz $H_2$, $D_2$ $N_2$, $O_2$, A, $CO_2$. Le plus souvent des mélanges peu différents de deux de ces gaz étaient utilisés pour la diffusion, procédé qui donne des coefficients se rapportant à une composition bien définie du mélange. Or, plusieurs résultats pourraient être comparés avec des valeurs de $\alpha$ et de $D$ déjà connues par la diffusion thermique et par la mesure de la diffusion au moyen d'analyses de gaz (méthode de Loschmidt). Dans presque tous ces cas un accord parfait a été constaté.

La théorie de l'effet non stationnaire est donc confirmée, et en même temps plusieurs valeurs nouvelles de $\alpha$ et $D$ ont été mesurées. On les trouve dans l'exposé cité [6].

6. **Étude expérimentale de l'effet stationnaire** [7]. — L'appareil (*fig.* 3) consistait dans deux tubes (diamètre 1 cm, longueur 50 cm), arrangés

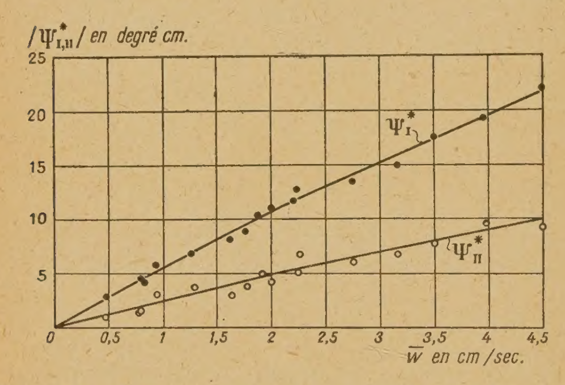



Fig. 7. — Valeurs mesurées de $\Psi^*_{I,II}$, [*voir* (23) et (29)], réduites à 1 atm, 20°C, en fonction de la vitesse réduite $\overline{w}$.

l'un au-dessus de l'autre, avec une fente commune (largeur 0,5 cm, longueur 40 cm). La fente était couverte d'un réseau de filigrane pour maintenir des écoulements de Poiseuille. Dans l'axe de chaque tube un fil de platine (diamètre 0,05 mm, longueur 45 cm) était tendu qui servait à mesurer la température moyenne, c'est-à-dire $\Psi^*$ selon (23). Cette fois il n'est pas nécessaire d'enregistrer les déviations du galvanomètre; mais en revanche l'effet stationnaire étudié au moyen du dispositif décrit ne donne pas le coefficient $D$.

Des expériences avec $N_2$ (pur)/$H_2$ (pur) confirmèrent tout de suite l'existence de l'effet présumé : comparée avec la température uniforme et commune des gaz avant leur entrée dans les tubes, la température du courant d'hydrogène est élevée, celle du courant d'azote est abaissée pendant l'écoulement le long de la fente. Ensuite, des expériences systématiques avec les mêmes gaz montrèrent que $\Psi^*_{I,II}$ sont en effet proportionnels à la vitesse réduite $\overline{w}$ (*fig.* 7), tandis que le rapport $\frac{\overline{w}_I}{\overline{w}_{II}}$ n'exerce pas une grande influence sur le rapport $\frac{\Psi^*_I}{\Psi^*_{II}}$ (*fig.* 8). Tout cela est régi par (29) si l'on suppose que $\left(\frac{\alpha}{\lambda}\right)_{I,II}$ ne varient que faiblement avec $\frac{\overline{w}_I}{\overline{w}_{II}}$.

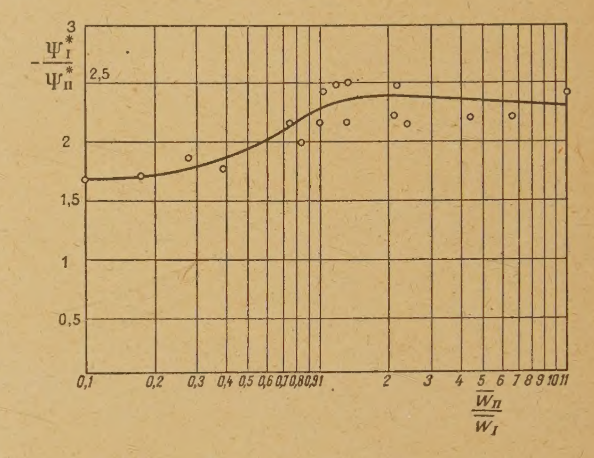



Fig. 8. — Valeurs mesurées de $\frac{\Psi^*_I}{\Psi^*_{II}}$ en fonction du rapport $\frac{\overline{w}_I}{\overline{w}_{II}}$ des vitesses.

**Tableau II.** — $\gamma_{N_2}$ *concentration relative d'azote;* $\alpha_{stat,non\text{-}stat}$ *facteurs de diffusion thermique mesurés d'après les différentes méthodes.*

| $\gamma_{N_2}$. | $\alpha_{stat}$. | $\alpha_{non\text{-}stat}$. |
|---|---|---|
| 0,1........ | 0,40 | 0,42 |
| 0,9........ | 0,21 | 0,21 |

L'effet stationnaire peut également servir à mesurer $\alpha$. Il est vrai que les expériences que nous venons de décrire ne sont pas appropriées à une telle évaluation, parce que dans le cas de ($N_2$, $H_2$) les coefficients $\alpha$ et $\lambda$ dépendent fortement de la concentration relative. Or, en employant la diffusion des mélanges de 80 pour 100 (20 pour 100) $N_2$, 20 pour 100 (80 pour 100) $H_2$ contre $N_2$ ($H_2$) pur, on trouve pour le rapport $\frac{\Psi^*_I}{\Psi^*_{II}}$ presque l'unité,

indépendamment du rapport des vitesses, l'évaluation exacte eu égard à $\alpha$ devenant ainsi possible. Dans le Tableau II les valeurs de $\alpha$ obtenues par (29) sont comparées avec des valeurs fournies par la méthode non stationnaire.

7. **Conclusions.** — Une théorie cinétique fort simplifiée [5] démontre que l'expression (5) pour le courant thermique de diffusion est aussi valable pour des mélanges liquides, l'équation (2) étant ainsi tout à fait générale. Quel est donc l'effet de température dans le cas des liquides ? Des mesures de diffusion thermique, appelée effet de Ludwig-Soret dans le cas des liquides, ont donné $\alpha \approx 0{,}6$ pour un mélange hexane/octane [8]. Avec $\frac{C_p}{R} = 25$ et $T = 300^\circ$ K on calcule $\delta T = 7^\circ{,}2$ d'après (7). Mais l'effet thermique lui-même sera beaucoup plus petit. La conduction de température, effectuée avant tout par des ondes d'agitation thermique, étant plus rapide que la diffusion $\left(\frac{K}{D} \approx 100\right)$, il faut appliquer l'équation (12) qui donne $(T - T_0)_{\text{extrême}} \approx \pm 0^\circ{,}04$ tout au plus [5].

Les théories cinétiques des liquides étant fort douteuses, il est réconfortant que la thermodynamique enrichie par des relations générales de réciprocité [9] qui la rendent applicable à certaines questions relatives aux processus irréversibles [9, 10], confirme la validité générale de l'équation (5). De plus il faut se rappeler que même dans le cas des gaz, la théorie cinétique classique est limitée à des atomes élastiques et sphériques, quoiqu'en profitant de la symétrie des probabilités de transition (équivalente au fond aux relations d'Onsager), il soit possible d'appliquer aussi la méthode cinétique à des gaz polyatomiques. Donc on préférera la méthode thermodynamique s'il ne s'agit que d'établir la relation exprimée par (1) et (2) entre la diffusion thermique et son effet réciproque.

Cette relation a été démontrée par les expériences décrites, vérifiant ainsi de nouveau la théorie cinétique et la thermodynamique généralisée. Ces expériences donnent en même temps une méthode très simple pour mesurer les coefficients de diffusion ordinaire et thermique dans les gaz.

Manuscrit reçu le 10 juillet 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] D. Enskog, *Dissertation*, Upsala, 1917. — S. Chapman, *Proc. Roy. Soc.*, London (A), 1917, **93**, p. 11.
[2] K. Clusius et G. Dickel, *Zeits. für Phys. Chem.* (B), 1939, **44**, p. 397 et 451.
[3] K. Clusius et L. Waldmann, *Naturwiss.*, 1942, **30**, p. 711.
[4] L. Waldmann, *Zeits. für Phys.*, 1943, **121**, p. 501.
[5] L. Waldmann, *Naturwiss.*, 1943, **31**, p. 204; *Zeits. für Phys.*, 1944, **123**, p. 28.
[6] L. Waldmann, *Naturwiss.*, 1944, **32**, p. 222 et 223; *Zeits. für Phys.* (sous presse).
[7] L. Waldmann, *Naturwiss.*, **32** (sous presse). — *Zeits. für Phys.* (sous presse).
[8] K. Wirtz et J. W. Hiby, *Physikal. Zeits.*, 1943, **44**, p. 369.
[9] L. Onsager, *Phys. Rev.*, 1931, **37**, p. 405; 1931, **38**, p. 2265.
[10] J. Meixner, *Ann. Phys.*, 1941, **39**, p. 333; 1943, **43**, p. 244.

# DISCUSSION DE FORMULES ET COURBES THÉORIQUES RELATIVES A LA RÉPARTITION ANGULAIRE DES PHOTOÉLECTRONS

Par Cécile MORETTE.
Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France.

**Sommaire.** — Formules théoriques relatives à la répartition angulaire des photoélectrons. Probabilité d'émission dans une direction donnée. Angle de bipartition. Maximum de la répartition. Discussion du domaine de validité de ces formules.

Dans un article antérieur [1], M. Kahan a analysé et discuté diverses expressions théoriques concernant les sections efficaces des trois effets photoniques : effet Compton, effet photoélectrique, effet de matérialisation. Nous discutons ici des formules et des courbes théoriques relatives à la répartition angulaire des photoélectrons. Soient :

$z_0$, la direction du photon incident;
O, le centre de l'atome à l'instant initial;
OM, la direction d'émission de l'électron;
$\theta$, l'angle de OM avec $Oz$;
$\varphi$, l'angle de OM′ avec $Ox$ (OM′ projection de OM sur le plan des $xy$);
$\omega$, l'angle de OM avec $Ox$.

On a évidemment la relation

$$\cos \omega = \sin \theta \cos \varphi.$$

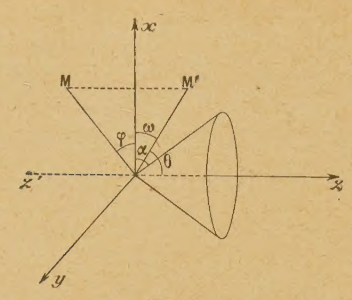



Fig. 1.

**Probabilité d'émission de l'électron dans la direction** $\theta$, $\varphi$ [2]. — La probabilité d'émission de l'électron dans la direction $\theta$, $\varphi$ est :

$$P = \frac{3}{4\pi}\left[1 + \frac{36\pi\nu 2k\cos\theta}{5c\left(k^2 + \frac{Z^2}{a^2}\right)}\right]\sin^2\theta\cos^2\varphi, \qquad (1)$$

avec :

$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(h\nu - E_k)}$;

$a = \frac{h^2}{4\pi m e^2}$;

$c$ = vitesse de la lumière;

$h$ = constante de Planck;

$m$, $e$ = masse et charge de l'électron projeté;

$\nu$ = fréquence du photon incident;

$E_k$ = énergie du niveau $K$ de l'atome soumis au rayonnement;

$Z$ = numéro atomique de l'atome.

On pose souvent :

$$\chi = \frac{36\pi\nu}{5c}\,\frac{2k}{k^2 + \frac{Z^2}{a^2}} = \frac{18}{5cm}\sqrt{2m(h\nu - E_k)}$$

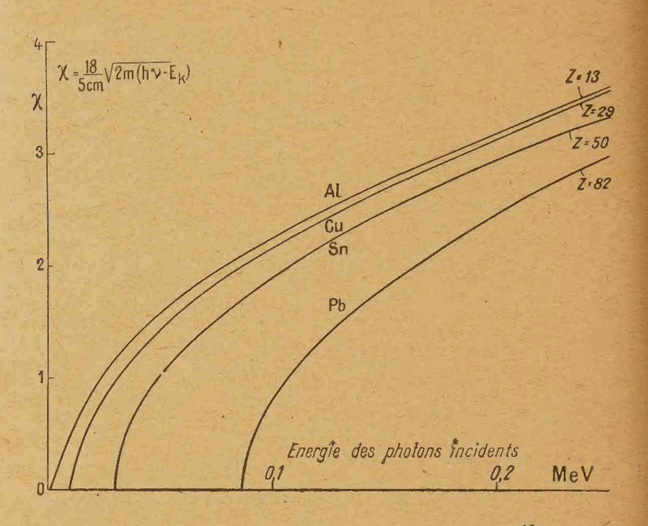
et l'on exprime l'angle de bipartition et le maximum de la répartition en fonction de $\chi$. C'est pourquoi nous donnons les valeurs de $\chi$ de Al, Cu, Sn, Pb en fonction de l'énergie du photon incident (*fig.* 2 et 2 *bis*). On pourra donc se reporter à ces courbes pour utiliser les suivantes.

Connaissant $P$, on peut calculer la probabilité $p$ pour qu'un photoélectron soit projeté dans les directions qui font avec $Oz$ des angles compris entre $\theta$ et $\theta + d\theta$

$$\left.\begin{aligned} p &= \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} P.2\pi\sin\theta\,d\theta\,d\varphi, \\ p &= \frac{3\pi}{2}\sin^3\theta(1 + \chi\cos\theta)\,d\theta. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Le nombre d'électrons projetés dans les directions qui font avec $Oz$ des angles compris entre $\theta$ et $\theta + d\theta$ est évidemment proportionnel à $p$.

Si l'énergie des photons incidents est faible (ou plus précisément inférieure à 100 ekV, énergie qui correspond à des rayons X mous, les formules précédentes se simplifient.



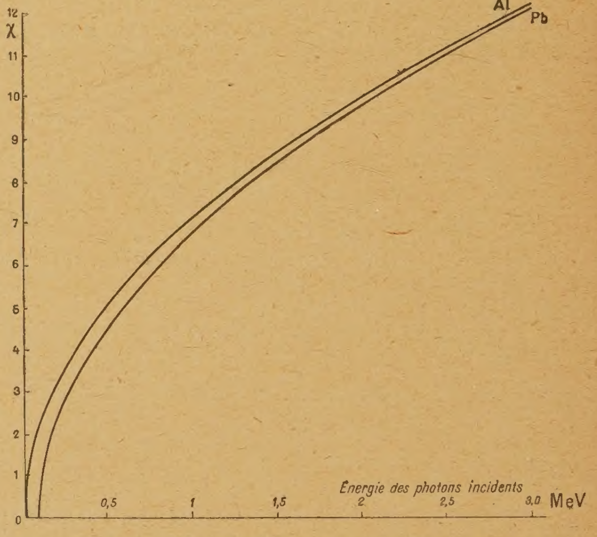




Fig. 2 et 2 *bis*.

Dans ce cas, $\chi$ est négligeable et l'on peut écrire

$$P = \frac{3}{4\pi}\sin^2\theta\cos^2\varphi = \frac{3}{4\pi}\cos^2\omega, \qquad (3)$$

$$p = \frac{3\pi}{2}\sin^3\theta\,d\theta. \qquad (4)$$

On voit que la répartition en $\varphi$ est la même quelle que soit l'énergie des photons incidents. Par contre, la répartition en $\theta$ est modifiée. Elle est symétrique par rapport à $\theta = \frac{\pi}{2}$ pour les photons incidents peu énergiques. Les angles $\theta$ inférieurs à $\frac{\pi}{2}$ sont avantagés, lorsque les photons incidents sont plus énergiques, par l'apparition du terme $\chi\cos\theta$.

**Angle $\alpha$ de bipartition.** — On considère souvent l'angle $\alpha$ défini de la façon suivante : soit un cône, dit de « bipartition » tel que le nombre d'électrons projetés à l'intérieur du cône soit égal au nombre d'électrons projetés à l'extérieur. On désigne par $\alpha$ l'angle des génératrices du cône avec le plan des $xy$ (*fig.* 1).

Lorsque la répartition des électrons est uniforme dans l'espace (énergie des photons incidents inférieure à 100 ekV) le cône de bipartition devient un plan de bipartition ($\alpha = 0$).

Posons $x = \sin\alpha$; $x$ est la racine comprise entre 0 et 1 de l'équation

$$\frac{\chi}{2}x^4 + \frac{2}{3}x^3 - \chi x^2 - 2x + \frac{\chi}{2} = 0. \qquad (5)$$

Une solution approchée (solution qui introduit une erreur inférieure à 1/50e) de l'équation précédente peut être calculée de la façon suivante :

Posons :

$$t = \frac{-1 + \sqrt{1 + 3\chi^2}}{3\chi}$$

(on connaît la valeur numérique de $t$ lorsqu'on connaît l'énergie du photon incident et l'énergie

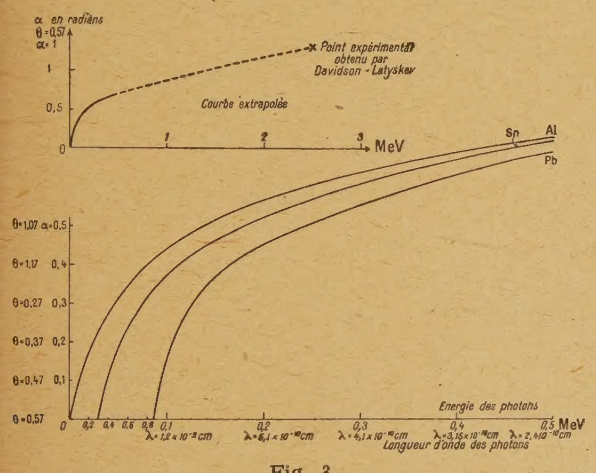



Fig. 3.

du niveau $K$ de l'atome soumis au rayonnement; $\chi$ est donné par les courbes 1 et 1 *bis*).

Posons :

$$y = \frac{\chi}{2}t^4 + \frac{2}{3}t^3 - \chi t^2 - 2t + \frac{\chi}{2},$$

$$y' = 2\chi t^3 + 2t^2 - 2\chi t - 2.$$

On a alors pour solution approchée de l'équation (5) :

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{-y + ty'}{y'}, \\ \sin\alpha &= \frac{-y + ty'}{y'}, \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

$\sin\alpha$ est une fonction de $\chi$. L'approximation précédente revient à remplacer la courbe :

$$y(x) = \frac{\chi}{2}x^4 + \frac{2}{3}x^3 - \chi x^2 - 2x + \frac{\chi}{2}$$

par sa tangente à l'un de ses points d'inflexion (point d'inflexion dont l'ordonnée se trouve voisine de zéro). Lorsque $\sin\alpha$ est suffisamment petit pour que l'on puisse négliger $\sin^2\alpha$ devant $\sin\alpha$, on peut écrire $\alpha = \frac{\chi}{4}$.

La figure 3 représente la variation de $\alpha$ en fonction de l'énergie des photons incidents. Nous avons indiqué en dessous des énergies des photons, leurs longueurs d'onde, et à côté des valeurs de $\alpha$ les valeurs correspondantes de $\theta$ ($\alpha$ et $\theta$ sont des angles complémentaires).

**Maximum de la répartition** (*fig.* 4, 5 et 5 *bis*). — Le maximum de la répartition dans un méridien

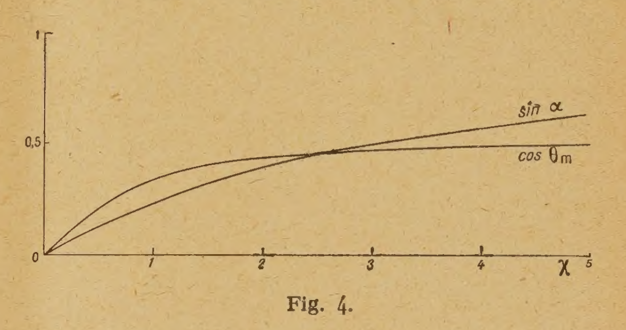



Fig. 4.

passant par O$z$ se trouve dans une direction $\theta_m$ définie de la façon suivante :

$$\cos\theta_m = \frac{-1 + \sqrt{1 + 3\chi^2}}{3\chi}. \qquad (7)$$

Fig. 5.

Pour les faibles valeurs de $\chi$, on peut écrire : $\theta_m = \frac{\pi}{2} - \frac{\chi}{2}$.

Or, nous avons vu que dans ce cas $\alpha = \frac{\chi}{4}$, c'est-

à-dire : $\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{\chi}{4}$, la direction du maximum d'émission photoélectrique est déplacée vers l'avant d'un angle double de l'angle de bipartition.

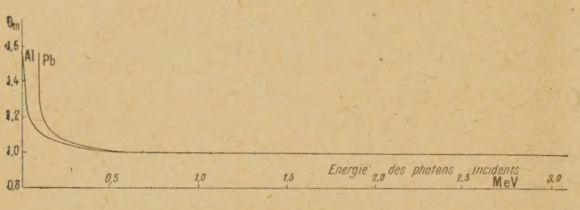



Fig. 5 *bis*.

**Discussion des formules précédentes.** — Parmi les différentes approximations faites pour établir la formule (1), deux sont prépondérantes.

1° On ne considère que l'émission des électrons de la couche $K$, l'émission des électrons de la couche $L$ représente au maximum 1/5e de l'émission des électrons de la couche $K$. Ce rapport varie entre 1/5e et 1/8e [3].

La contribution des couches supérieures à $L$ est négligeable. La répartition angulaire des photoélectrons de la couche $L$ est vraisemblablement un peu plus dissymétrique que celle des photoélectrons de la couche $K$.

2° Dans les calculs relatifs à l'établissement de la formule (1), on remplace l'exponentielle $e^{-2\pi i \frac{\nu}{c} z}$ par les deux premiers termes de son développement en série : $1 - 2\pi i \frac{\nu}{c} z$.

Ceci suppose que $\frac{\nu}{c} z \ll 1$, c'est-à-dire que la longueur d'onde des photons $\lambda = \frac{c}{\nu}$ soit grande par rapport à la valeur maximum de $z$ (autrement dit par rapport aux dimensions de l'atome). On peut, en fait, remplacer le rayon de l'atome par le demi-grand axe $a = \frac{0,5 \times 10^{-8}}{2}$ cm de l'ellipse que décrit l'électron de la couche $K$, puisque nous avons vu que l'on faisait abstraction des électrons des couches supérieures à $K$.

Dans ces conditions, on peut estimer que la formule (1) est valable jusqu'à 0,1 MeV pour l'aluminium et jusqu'à 0,4 MeV pour le plomb. Dans le domaine de validité de la formule (1), il ne faut pas attendre une précision supérieure à 2/10e pour les valeurs numériques calculées. Les formules (2), (6), (7) sont déduites de la formule (1). Elles sont valables dans les mêmes limites avec la même précision. Lorsque l'énergie des photons est supérieure à 0,1 MeV s'il s'agit d'aluminium ou 0,4 MeV s'il s'agit de plomb, on peut extrapoler les courbes précédentes. Elles ne donnent plus alors des valeurs numériques, mais seulement l'allure grossière du phénomène. Nous avons extrapolé la courbe qui donne les valeurs de $\alpha$ en fonction de l'énergie des photons incidents. On peut la faire passer par le point expérimental déterminé par Davidson-Latyskev. Mais l'extrapolation porte sur un intervalle trop grand pour que l'on puisse affirmer que la valeur trouvée par Davidson-Latyskev est en accord ou non avec la théorie.

Je suis très reconnaissante à Mme Joliot-Curie de m'avoir conseillée et de m'avoir guidée au cours des calculs et de la rédaction. Je remercie très vivement M. Surugue des conseils qu'il m'a donnés pendant ce travail.

Manuscrit reçu le 3 avril 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] T. Kahan, Discussion de formules et courbes théoriques relatives aux rayons γ, *J. de Physique*, octobre 1939, X, s. VII, n° **10**, p. 430.

[2] Louis de Broglie, Le principe de correspondance et les interactions entre la matière et le rayonnement, p. 161-165.

[3] Hall et Rarita, On the Photoelectric Effect for the L-Shell, *Physical Review*, 1934, vol. **46**, p. 143.

[4] Davidson et Latyskev, The photo effect from hard γ rays, *Journal of Physics of U. S. S. R.*, 1942, vol. VI, nos **1-2**, p. 15-25.

# EXAMEN AUX RAYONS X D'ESTERS CHLORÉS DE QUELQUES ACIDES GRAS A LONGUE CHAINE

Par JEAN BRENET,
Chargé de Recherches.
Laboratoire de rayons X du Centre national de la Recherche scientifique, à Bellevue.

**Sommaire.** — Cette étude a porté sur l'orientation et la structure d'esters chlorés d'acides gras à longue chaîne. Des diagrammes pris au cristal tournant, on a pu déduire :

1° La tendance très marquée à l'orientation de ces molécules;
2° La loi de variation des longueurs moléculaires en fonction du nombre d'atomes de carbone;
3° Une généralisation de la théorie de Shearer, pour le calcul de la distribution des intensités des raies du diagramme en fonction de l'ordre de réflexion, dans le cas de molécules possédant plusieurs centres de diffraction à forte densité électronique le long de la chaîne.

Ce travail a pour but initial d'étudier par diffraction des rayons X la structure et les phénomènes d'orientation des molécules de certains dérivés particuliers des acides laurique, myristique, palmitique et stéarique. Ces dérivés sont des esters chlorés obtenus par combinaison des acides gras et de la monochlorhydrine du glycol; leurs formules sont respectivement :

Laurate de β-chloréthyle :
$$CH_3—(CH_2)_{10}—COO—(CH_2)_2Cl.$$
Myristate de β-chloréthyle :
$$CH_3—(CH_2)_{12}—COO—(CH_2)_2Cl.$$
Palmitate de β-chloréthyle :
$$CH_3—(CH_2)_{14}—COO—(CH_2)_2Cl.$$
Stéarate de β-chloréthyle :
$$CH_3—(CH_2)_{16}—COO—(CH_2)_2Cl.$$

De nombreux travaux antérieurs ont été faits sur des composés organiques à longue chaîne : carbures, acides, alcools, cétones, esters; l'on connaît les résultats importants obtenus par divers auteurs, et plus particulièrement par Müller, Shearer, Saville, J.-J. Trillat, Meyer, etc. L'une des méthodes généralement appliquées est celle utilisée par J.-J. Trillat [1], ou méthode du cristal tournant de M. M. de Broglie. C'est cette méthode qui a été utilisée dans la présente étude qui a porté :

1° Sur l'orientation des esters, et sur le calcul des distances réticulaires;

2° Sur la distribution des intensités pour les divers ordres de réflexion.

**1. Phénomènes d'orientation des esters et calcul des distances réticulaires.** — Les échantillons des esters examinés ont été obtenus par fusion sur lame de verre. Les clichés montrent dans certains cas jusqu'à 17 ordres de réflexion successifs, ce qui indique que la stratification est très parfaite ainsi que l'orientation des molécules par rapport au support (*fig.* 1 et 2). Le calcul des grandes distances réticulaires à partir des diagrammes de diffraction donne les résultats suivants :

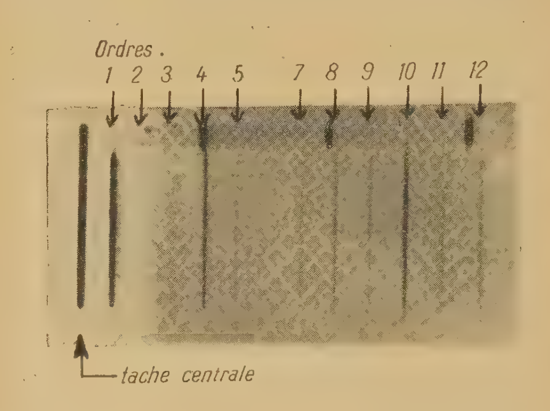



Fig. 1. — Laurate de β-chloréthyle.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Laurate..... | $d_1 = 38,6$ Å | | |
| Myristate... | 43,3 | Variation : $\Delta d_1 =$ | 4,7 Å |
| Palmitate... | 47,9 | » | 4,6 |
| Stéarate.... | 52,6 | » | 4,7 |

valeurs qui peuvent être comparées à celles des acides gras correspondants obtenus par la même

méthode :

| | |
|---|---|
| Acide laurique | 27,2 Å |
| » myristique | 31,1 |
| » palmitique | 35,1 |
| » stéaratique | 39,1 |

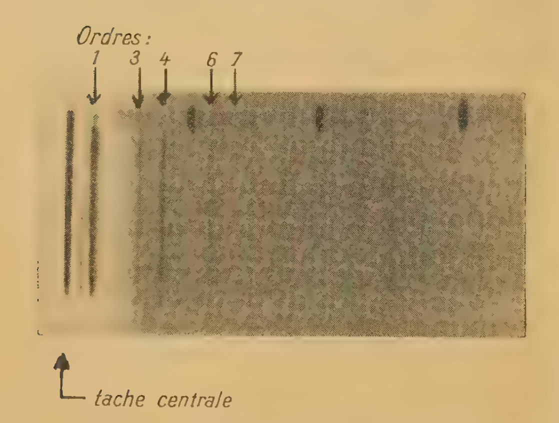



Fig. 2. — Stéarate de β-chloréthyle.

L'accroissement des distances réticulaires par atome de carbone est, pour ces esters,

$$\frac{\Delta d_1}{\Delta N} = 1,15 \text{ Å}.$$

La variation de la distance $d_1$ est donc linéaire et peut être représentée par une droite (*fig.* 3).

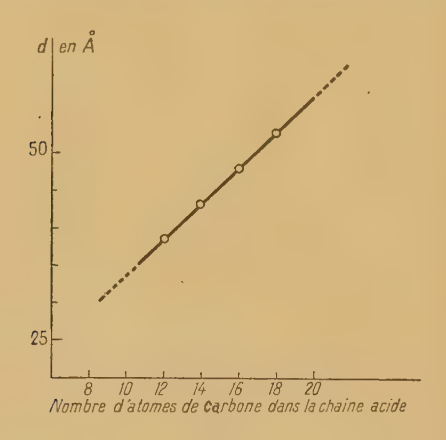



Fig. 3.

(Nous rappelons que pour les acides gras orientés par fusion sur verre, J.-J. Trillat a trouvé un accroissement $\frac{\Delta d}{\Delta N}$ égal à 1 Å.)

Cette variation $\Delta d_1$ permet de calculer l'inclinaison de la chaîne sur le support. Si l'on se rappelle que l'étude de la structure des acides gras fournit un accroissement de longueur de la molécule de 1,27 Å par atome de carbone, et si l'on tient compte de la valeur 1,15 trouvée plus haut pour l'accroissement de la distance réticulaire, on peut évaluer à 72° l'angle des molécules avec les plans réticulaires (001). En outre, à partir des valeurs des diamètres de O et Cl données par Goldschmidt [3], on peut calculer l'angle entre les liaisons de Cl et des $CH^2$ précédents. Dans l'hypothèse admise aujourd'hui de chaînes en zig zag, cet angle est égal à 124°58′.

Les distances réticulaires observées ne sont compatibles qu'avec la disposition déjà trouvée pour les acides gras en particulier, c'est-à-dire deux molécules disposées bout à bout dans des directions opposées. Ainsi comme pour les acides gras, et plus généralement comme pour tous les corps à groupement terminal actif, ces corps se disposent en couches bimoléculaires. Ce résultat montre donc que les molécules d'esters chlorés possèdent une polarité nettement marquée due très certainement à la présence du chlore terminal et du groupement CO—O.

Enfin, soit à partir de raies floues éloignées de la tache centrale (sur les diagrammes au cristal tournant), soit à partir de diagrammes de poudres, on peut déterminer les petites équidistances principales qui sont respectivement

$$d_2 = 3,6 \text{ Å}, \qquad d_3 = 3,8 \text{ Å}.$$

Il convient de rappeler que l'intensité des phénomènes d'orientation est, comme l'a montré J.-J. Trillat, en relation avec les propriétés d'adsorption et de lubrification; ce phénomène, particulièrement net pour les esters chlorés d'acides gras, indique que ces corps doivent être susceptibles de jouer le rôle de couche protectrice et lubrifiante (« épilamen » au sens de P. Woog) lorsqu'ils sont incorporés dans des huiles de graissage; il serait donc intéressant de les utiliser comme « dopes » d'onctuosité.

2. **Distribution des intensités dans les différents ordres de réflexion. Généralisation de la théorie de Shearer.** — Suivant les conceptions déjà exposées par J.-J. Trillat et Louis de Broglie d'un part [1], Shearer [2] d'autre part, on considère dans une molécule donnée, la répartition des densités électroniques des éléments constituant la chaîne suivant l'axe de cette chaîne. Le pouvoir diffractant de la chaîne varie en effet en chaque point suivant cette densité.

Pour les composés étudiés ici, on obtient une représentation plus complexe, en raison de la présence dans la chaîne, d'un groupement C = O à densité électronique élevée, comparable au moins à celle du chlore terminal (*fig.* 4).

Remarquons dès maintenant que ces groupe-

ments CO et Cl sont séparés seulement par deux groupements $CH^2$. Jusqu'ici l'expérience, en accord avec la théorie (1), (2), avait montré que pour les chaînes linéaires possédant un seul groupement actif terminal (acides, alcools par exemple), les diagrammes présentaient un renforcement des ordres impairs et un affaiblissement des ordres pairs.

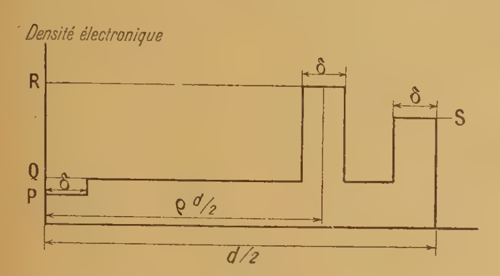



Fig. 4.

Sur les distances horizontales, en bas des figures 4 et 5 lire : $\frac{d_1}{2}$ au lieu de $\frac{d}{2}$.

Dans le cas actuel où le groupe terminal est complexe, la distribution des intensités diffère profondément de celle présentée par les corps précédents et la théorie de Shearer [2] ne peut plus s'appliquer sous sa forme initiale.

Rappelons brièvement le principe de cette théorie : Si $d_1$ désigne la distance réticulaire et $x$ la distance d'un centre diffractant au plan de référence, on pose que l'amplitude de l'onde réfléchie par l'élément $dx$ de pouvoir diffractant $f(x)$ est proportionnelle à

$$A f(x) \sin\left(\frac{2\pi ct}{\lambda} + \frac{2\pi nx}{d_1}\right) dx,$$

$n$ étant l'ordre de réflexion, $c$ la vitesse de la lumière, $\lambda$ la longueur d'onde diffractée, $A$ une constante.

L'ensemble des ondes diffractées entre deux plans réticulaires successifs est donné par

$$\int A f(x) \sin\left[\frac{2\pi ct}{\lambda} + \frac{2\pi nx}{d_1}\right] dx \quad (1)$$

où

$$I = A \sin\frac{2\pi ct}{\lambda}\int_0^{d_1} f(x)\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx + A\cos\frac{2\pi ct}{\lambda}\int_0^{d_1} f(x)\sin\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx.$$

Dans le cas de deux molécules placées bout à bout dans des directions opposées, on montre facilement que l'on a

$$I = 2A\sin\frac{2\pi ct}{\lambda}\int_0^{\frac{d_1}{2}} f(x)\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx. \quad (2)$$

L'amplitude est proportionnelle à $2AJ$, $J$ étant l'intégrale figurant dans la formule (2). Cette méthode est basée sur le fait que le pouvoir diffractant $f(x)$ reste constant dans certaines parties de la molécule et ne varie brusquement qu'en des points où la densité électronique s'accroît ou diminue de la même manière.

3. **Généralisation de la théorie de Shearer.** — Le fait que les formules de Shearer ne pouvaient s'appliquer aux esters chlorés tient à la proximité des deux groupements CO.O et Cl déjà signalée. Ceci conduit alors à généraliser les calculs de Shearer à des molécules plus complexes. Considérons la représentation schématique de la densité électronique de la chaîne en fonction de la distance à l'origine de la chaîne (*fig.* 5).

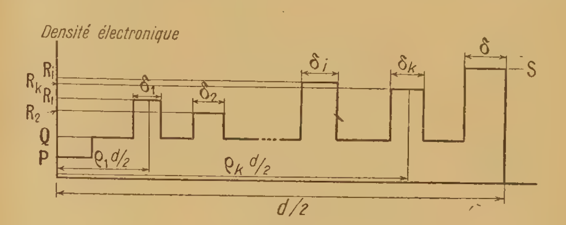



Fig. 5.

Soient $R_1, R_2, \ldots, R_k$, les pouvoirs diffractants des groupements à densité électronique élevée. Soient $S$ le pouvoir diffractant du groupement terminal à forte densité électronique, $P$ celui de l'hydrogène et $Q$ celui des groupements $CH^2$.

Soient $\delta_0$ la largeur du groupement H, $\delta_1, \delta_2, \ldots, \delta_k$ celles des groupements $R_1, R_2, \ldots, R_k$ et $\delta$ celles du groupement actif terminal. Désignons par $\rho_1\frac{d_1}{2}$, $\rho_2\frac{d_1}{2}\cdots$, $\rho_k\frac{d_1}{2}$ les distances des groupements $R_1$, $R_2, \ldots, R_k$ à l'origine.

On doit calculer, en tenant compte des limites d'intégration faciles à trouver, les intégrales :

$$\begin{aligned} J = {} & P\int_0^{\delta_0}\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx + Q\int_{\delta_0}^{\rho_1\frac{d_1}{2}-\frac{\delta_1}{2}}\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx \\ & + R_1\int_{\rho_1\frac{d_1}{2}-\frac{\delta_1}{2}}^{\rho_1\frac{d_1}{2}+\frac{\delta_1}{2}}\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx \\ & + R_i\int_{\rho_i\frac{d_1}{2}-\frac{\delta_i}{2}}^{\rho_i\frac{d_1}{2}+\frac{\delta_i}{2}}\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx \\ & + Q\int_{\rho_i\frac{d_1}{2}+\frac{\delta_i}{2}}^{\rho_{i+1}\frac{d_1}{2}-\frac{\delta_{i+1}}{2}}\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx \\ & + Q\int_{\rho_k\frac{d_1}{2}+\frac{\delta_k}{2}}^{\frac{d_1}{2}-\delta}\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx + S\int_{\frac{d_1}{2}-\delta}^{\frac{d_1}{2}}\cos\frac{2\pi nx}{d_1}\,dx. \quad (3)\end{aligned}$$

on arrive aisément

$$J_p = \frac{d_1}{2\pi n}\left\{ (P-Q)\sin\frac{2\pi n\delta_0}{d_1} + (S-Q)\sin\frac{2\pi n\delta}{d_1} + 2\sum_1^k (R_i - Q)\cos\pi n\rho \sin\frac{\pi n \delta_i}{d_1}\right\} \quad (4)$$

pour les ordres pairs, et à

$$J_i = \frac{d_1}{2\pi n}\left\{ (P-Q)\sin\frac{2\pi n\delta_0}{d_1} + (S-Q)\sin\frac{2\pi n\delta}{d_1} + 2\sum_1^k (R_i - Q)\cos\pi n\rho \sin\frac{\pi n \delta_i}{d_1}\right\} \quad (5)$$

pour les ordres impairs.

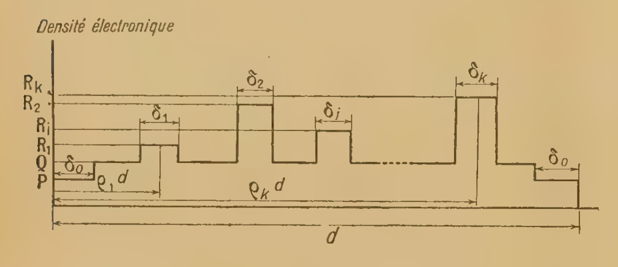



Fig. 6.

Dans le cas présent, il n'existe qu'un centre diffractant $R$, le groupement C=O, et on a les formules

$$J_p = \frac{d_1}{2\pi n}\left\{ (P-Q)\sin\frac{2\pi n\delta_0}{d_1} + (S-Q)\sin\frac{2\pi n\delta}{d_1} + 2(R-Q)\cos\pi n\rho \sin\frac{\pi n \delta_1}{d_1}\right\}, \quad (6)$$

$$J_i = \frac{d_1}{2\pi n}\left\{ (P-Q)\sin\frac{2\pi n\delta_0}{d_1} - (S-Q)\sin\frac{2\pi n\delta}{d_1} + 2(R-Q)\cos\pi n\rho \sin\frac{\pi n \delta_1}{d_1}\right\}. \quad (7)$$

On peut d'ailleurs étendre la théorie au cas où la molécule ne possède pas de groupement terminal à forte densité électronique. Dans le cas d'un seul groupement présent dans la molécule, on montre avec Shearer [2] que l'intensité est proportionnelle à $I_1^2 + I_2^2$ en posant

$$I_1 = \int_0^{d_1} f(x)\cos\frac{2\pi n x}{d_1}\,dx, \quad (8)$$

$$I_2 = \int_0^{d_1} f(x)\sin\frac{2\pi n x}{d_1}\,dx. \quad (9)$$

Considérons maintenant des molécules de ce type, mais avec plusieurs centres diffractants à densités électroniques élevées dans la molécule représentée par le schéma de la figure 6. Calculons $I_1$ et $I_2$ en conservant les notations précédentes :

$$I_1 = P\int_0^{\delta_0}\cos\frac{2\pi n x}{d_1}\,dx + Q\int_{\delta_0}^{\rho_1 d_1 - \frac{\delta_1}{2}}\cos\frac{2\pi n x}{d_1}\,dx + \ldots + Q\int_{\rho_{i-1}d_1 + \frac{\delta_{i-1}}{2}}^{\rho_i d_1 - \frac{\delta_i}{2}}\cos\frac{2\pi n x}{d_1}\,dx + R_i\int_{\rho_i d_1 - \frac{\delta_i}{2}}^{\rho_i d_1 + \frac{\delta_i}{2}}\cos\frac{2\pi n x}{d_1}\,dx + \ldots + Q\int_{\rho_k d_1 + \frac{\delta_k}{2}}^{d_1 - \delta_0}\cos\frac{2\pi n x}{d_1}\,dx + P\int_{d_1-\delta_0}^{d_1}\cos\frac{2\pi n x}{d_1}\,dx \quad (10)$$

et une relation analogue pour $I_2$, les cosinus étant remplacés par sinus. On obtient les formules (11) et (12)

$$I_1 = \frac{d_1}{\pi n}\left\{ (P-Q)\sin\frac{2\pi n\delta_0}{d_1} + \sum_1^k (R_i - Q)\cos 2\pi n\rho_i \sin\frac{\pi n\delta_i}{d_1}\right\}, \quad (11)$$

$$I_2 = -\frac{d_1}{\pi n}\sum_1^k (Q - R_i)\sin 2\pi n\rho_i \sin\frac{\pi n\delta_i}{d}, \quad (12)$$

d'où $I_1^2 + I_2^2$ proportionnel à

$$\frac{d_1^2}{\pi^2 n^2}\left\{\left[(P-Q)\sin^2\frac{\pi n\delta_0}{d_1} + \sum_1^k (R_i - Q)\cos 2\pi n\rho_i \sin\frac{\pi n\delta_i}{d_1}\right]^2 + \left[\sum_1^k (Q - R_i)\sin 2\pi n\rho_i \sin\frac{\pi n\delta_i}{d_1}\right]^2\right\}. \quad (13)$$

On voit que cette formule conduit bien à retrouver les formules de Shearer; ainsi par exemple, pour une cétone à chaîne linéaire, on obtient

$$\frac{2d_1^2}{\pi^2 n^2}(P-Q)^2\sin^2\frac{2\pi n\delta_0}{d_1}(1 - \cos 2\pi n\rho) \quad (14)$$

qui n'est autre que la formule donnée par Shearer dans son Mémoire [2].

**4. Application aux esters chlorés d'acides gras. Discussion des résultats.** — Pour les corps étudiés ici, le calcul théorique a été basé sur les formules (6) et (7) en faisant les mêmes hypothèses que Shearer pour les approximations. On pose alors

$$\delta_0 = \delta_1 = \delta,$$

et, de plus, tenant compte des densités électroniques de H, $CH_2$ et Cl, on prend

$$S - Q = 1{,}3(Q - P),$$

d'où les formules

$$J_p = \frac{0{,}3\,d_1}{2\pi n}(Q - P)\sin\frac{2\pi n\delta}{d_1} + \frac{d_1}{\pi n}(R - Q)\cos\pi n\rho\,\sin\frac{\pi n\delta}{d_1}, \qquad (15)$$

$$J_i = \frac{2{,}3\,d_1}{2\pi n}(P - Q)\sin\frac{2\pi n\delta}{d_1} + \frac{d_1}{\pi n}(R - Q)\cos\pi n\rho\,\sin\frac{\pi n\delta}{d_1}. \qquad (16)$$

Dans ces formules le terme en $\cos\pi n\rho$ traduit l'influence de la position du groupement C=O dans la molécule, et le coefficient $R - Q$ traduit son influence sur l'amplitude de l'onde diffractée. En effet $R - Q$ représente la différence entre les pouvoirs diffractants de C=O—O et des $CH_2$, ces pouvoirs étant en relation étroite avec les densités électroniques de ces groupements.

Les diagrammes de cristal tournant obtenus expérimentalement sont représentés sur les figures 1 et 2. Si l'on prend l'intensité de la raie du premier ordre comme unité et si l'on fait le rapport des intensités des autres raies à celle-ci, on obtient la répartition des intensités observées en fonction de l'ordre (trait pointillé sur les figures 7, 8, 9, 10).

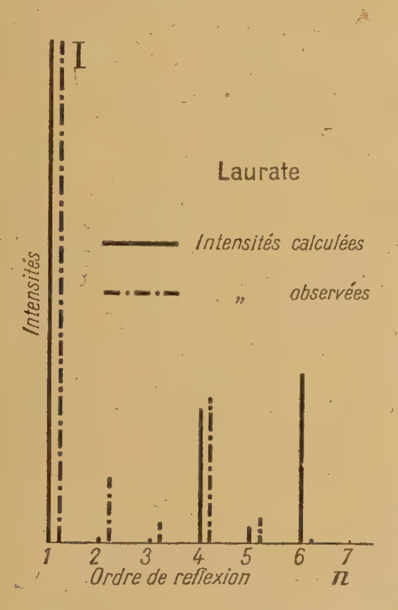



Fig. 7. — Laurate.

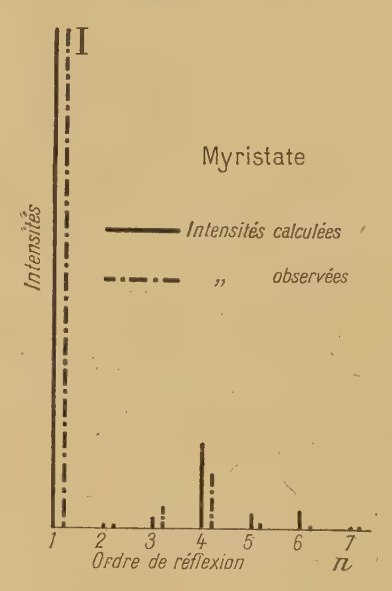



Fig. 8. — Myristate.

La théorie développée plus haut donne une répartition figurée en traits pleins sur les figures 7, 8, 9 et 10. Le tableau suivant résume les valeurs observées et calculées.

| Ordre de réflexion. | Laurate | | Myristate | | Palmitate | | Stéarate | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | obs. | calc. | obs. | calc. | obs. | calc. | obs. | calc. |
| 1..... | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2..... | 0,13 | 0,01 | 0 | 0,008 | 0 | 0,014 | 0 | 0,034 |
| 3..... | 0,035 | 0,001 | 0,04 | 0,018 | 0,07 | 0,045 | 0,085 | 0,082 |
| 4..... | 0,295 | 0,27 | 0,11 | 0,17 | 0,11 | 0,21 | 0,21 | 0,17 |
| 5..... | 0,05 | 0,03 | 0 | 0,024 | 0 | 0,00 | 0 | 0 |
| 6..... | 0 | 0,34 | 0 | 0,036 | 0,026 | 0,002 | 0,036 | 0,06 |
| 7..... | 0,055 | 1,21 | 0 | 0,007 | 0,037 | 0,02 | 0,02 | 0,055 |

La valeur de $R - Q$ adoptée pour les calculs à partir des formules (15) et (16), et exprimée en fonction de $Q - P$, donne un accord tout à fait satisfaisant jusqu'au septième ordre pour le myristate, palmitate et stéarate (*fig.* 8, 9 et 10). Par contre, pour le laurate, l'accord n'est acceptable que jusqu'au cinquième ordre (*fig.* 7); la différence constatée est peut-être attribuable à l'existence d'une forme polymorphique ou à une impureté.

Dans les calculs, la valeur de $R - Q$ adoptée a été la même pour les quatre corps. Le fait que cette

valeur a donné des résultats très satisfaisants pour les molécules de myristate, palmitate, stéarate, semble montrer que l'on a ainsi une manière d'évaluer l'ordre de grandeur du pouvoir diffractant du groupement C—O. Ce pouvoir diffractant est proportionnel à la densité électronique du groupement considéré. Il devrait être pour CO, théoriquement du même ordre de grandeur que celui de Cl.

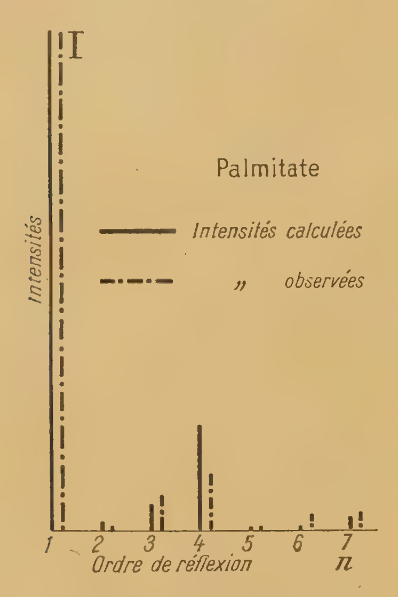



Fig. 9. — Palmitate.

En effet, pour les divers groupements, on devrait avoir :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $P$ | proportionnel à | 1 | pour | l'hydrogène, |
| $Q$ | » | 8 | » | $CH_2$, |
| $R$ | » | 14 | » | CO, |
| $S$ | » | 17 | » | Cl. |

Ce qui donne pour les termes $Q-P$ et $R-Q$

| | | |
|---|---|---|
| $Q-P$ | proportionnel à | 7, |
| $R-Q$ | » | 6, |

d'où $R-Q$ sensiblement égal à $Q-P$.

En fait l'accord obtenu entre théorie et expérience montre que l'on doit prendre

$$R-Q=2{,}2(Q-P).$$

Il y a donc renforcement apparent du pouvoir diffractant de CO; ce renforcement paraît provenir de la proximité du Cl terminal de densité électronique comparable, et est de l'ordre de 1,6 par rapport au pouvoir diffractant que l'on peut déduire de la densité électronique réelle.

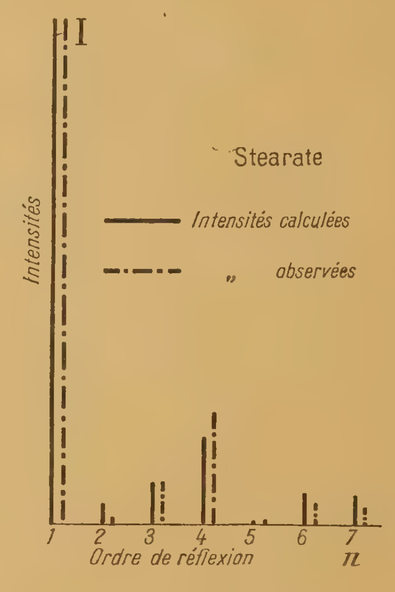



Fig. 10. — Stéarate.

Il serait évidemment intéressant d'établir la « carte » des densités électroniques en utilisant la méthode de Patterson; c'est ce que nous nous proposons de faire ultérieurement.

**Conclusion.** — De cette étude, nous pouvons conclure que les esters chlorés d'acides gras présentent une aptitude à l'orientation très nette sur les surfaces leur servant de support.

La généralisation de la théorie de Shearer à des molécules complexes permet d'obtenir des valeurs théoriques de la distribution des intensités des raies en fonction de l'ordre de réflexion et d'aboutir à un accord satisfaisant avec les valeurs observées.

Les esters chlorés purs ont été préparés par l'Institut de Recherches des Huiles et Oléagineux que nous remercions ici; le travail expérimental et théorique a été effectué au Laboratoire de Rayons X du centre national de la Recherche scientifique, à Bellevue, sous la direction du Professeur J.-J. Trillat que nous remercions également.

Manuscrit reçu le 25 mai 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J.-J. Trillat, *Ann. de Phys.*, juillet-août 1926 et *Thèses*, Paris, 1926. — J.-J. Trillat et Louis de Broglie, *C. R. Acad. Sc.*, 1485, 18 mai 1925.

[2] Shearer, *Proc. Roy. Soc.*, 1925, vol. **108**, p. 655.

[3] V. M. Goldschmidt, *Ber.*, 1927, **60**, p. 1263.

# SUR LES RAYONNEMENTS ET LES NIVEAUX D'EXCITATION DE QUELQUES CORPS RADIOACTIFS

Par J. SURUGUE.

**Sommaire.** — On a groupé les renseignements relatifs aux éléments des dépôts actifs des trois familles radioactives naturelles. Le schéma général des niveaux d'excitation et des transitions est donné pour chacune d'elles, ainsi que l'intensité et l'énergie des différents rayonnements.

**Introduction.** — Les corps des dépôts actifs des trois familles radioactives naturelles servent souvent de sources de rayonnements et il a paru intéressant de rassembler les nombreux résultats expérimentaux obtenus pour les confronter et constituer un ensemble cohérent.

Les transitions auxquelles donnent lieu les désintégrations successives sont souvent compliquées du fait de l'existence de spectres β complexes et de rayons α présentant une structure fine. Il en résulte de très nombreux niveaux d'excitation, entre lesquels le passage se fait par émission de rayons γ très variés en énergie et en intensité.

Dans ce qui suit, nous donnerons successivement, pour les éléments des dépôts actifs de chacune des trois familles radioactives, les énergies et intensités des différents rayonnements α, β et γ, au moins pour les plus importants.

En ce qui concerne les rayons α, les mesures d'énergie et d'intensité résultent des études de la structure fine par déviation magnétique [3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 38, 39, 40].

Pour les rayons β, l'énergie maximum du spectre continu, seule accessible directement, a été déterminée par de très nombreux auteurs au moyen des méthodes suivantes : absorption [8, 10, 16, 17, 25, 30, 31, 41 à 43], chambre de Wilson [26, 27, 36, 37, 48], spectrographe magnétique [1, 18, 22, 23, 24, 29, 52].

La décomposition des spectres continus en spectres partiels résulte le plus souvent, non pas de l'étude directe de la courbe de répartition de l'intensité, mais de la considération des niveaux d'excitation auxquels aboutissent les transformations β.

Certains rayons γ ont eu leur énergie déterminée par diffraction cristalline [19, 50], mais les mesures les plus nombreuses et aussi les plus précises résultent de l'étude des électrons de conversion interne par le spectrographe magnétique [1, 12 à 15, 34, 47], étude qui recoupe celle des rayons α de structure fine. La détermination de leur intensité est difficile à faire directement [46, 50] et la quasi-totalité des nombres que nous donnons provient des mesures d'intensité de raies de conversion interne; nous rappelons, à ce propos, que ces mesures conduisent le plus souvent à considérer les rayonnements γ correspondants comme quadripolaires. Les nombres ainsi trouvés ne comportent pas une grande précision, mais concordent bien entre eux.

Nous donnons, pour les rayons α et les rayons β, les valeurs expérimentales publiées précédemment, avec les valeurs adoptées comme les plus probables. Pour les rayons γ, nous nous contentons d'indiquer les principaux, avec seulement les valeurs adoptées, la liste des valeurs expérimentales, tant pour l'énergie que pour l'intensité, étant beaucoup trop vaste.

Remarquons que, dans le texte, les valeurs d'intensité seront toujours données pour une désintégration du noyau considéré. Au contraire, dans les schémas généraux, nous avons rapporté ces nombres à une désintégration du noyau initial (corps B) pour avoir directement les proportions des divers rayonnements dans le dépôt actif en équilibre.

**Famille du radium.** — Le schéma des désintégrations successives est le suivant :

$$\mathrm{Ra\,B} \xrightarrow{\beta} \mathrm{Ra\,C} \begin{cases} \xrightarrow{\beta} \mathrm{Ra\,C'} \xrightarrow{\alpha} \\ \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Ra\,C''} \xrightarrow{\beta} \end{cases} \mathrm{Ra\,D} \xrightarrow{\beta} \mathrm{Ra\,E} \xrightarrow{\beta} \mathrm{Ra\,F} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Pb},$$

rapport d'embranchement : $3.10^{-4}$ par Ra C″.

Ra B $\xrightarrow{\beta}$ Ra C. — Énergie maximum du spectre β

Valeurs expérimentales : 650 ekV [22, 41, 42].
(Valeur adoptée : 650 ekV.)

Le spectre naturel est la superposition de plusieurs spectres partiels dont les composantes principales ont les énergies maxima et probabilités suivantes [13, 21] :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Énergie ekV........... | 590 | 650 | 680 |
| Probabilité........... | 0,55 | 0,44 | 0,01 |

L'émission β est suivie de l'émission de photons

amenant le noyau Ra C à l'état fondamental [14].

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Énergie ekV........ | 53 | 241 | 257 | 294 | 350 |
| Probabilité......... | – | 0,11 | – | 0,26 | 0,45 |

Ra C $\xrightarrow{\beta}$ Ra C′. — Énergie maximum du spectre β

3150 [22 et 41]; 3100 [17].
(Valeur adoptée : 3150 ekV.)

Le spectre naturel est la superposition de plusieurs spectres partiels, dont les principaux ont les caractéristiques suivantes [13, 21] :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Énergie ekV... | 878 | 953 | 1914 | 2823 | 3150 |
| Probabilité.... | 0,21 | 0,14 | 0,065 | 0,065 | 0,52 |

En réalité, le spectre β de Ra C doit comporter beaucoup d'autres composantes de faible probabilité, en raison du grand nombre de niveaux d'excitation attribués au noyau Ra C′ (environ 25, dont quelques-uns seulement ont été représentés dans la figure) [15].

Ces états excités correspondent aux rayons α de long parcours de Ra C′ et aussi à l'émission de rayonnements γ très nombreux, dont les principaux sont les suivants [14] :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Énergie ekV. | 426 | 498 | 607 | 766 | 933 | 1120 |
| Probabilité.. | 0,03 à 0,06 | | 0,66 | 0,065 | 0,067 | 0,21 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Énergie ekV. | 1238 | 1379 | 1414 | 1761 | 2198 |
| Probabilité.. | 0,063 | 0,064 | – | 0,21 | 0,074 |

Ra C′ $\xrightarrow{\alpha}$ Ra D. — Le spectre α est très complexe et comporte de nombreuses raies de long parcours [5].

| Énergie de désintégration ekV. | Intensité. |
|---|---|
| 7 829 | 1,00 |
| 8 437 | $0,43.10^{-6}$ |
| 9 112 | $0,45.10^{-6}$ |
| 9 242 | $22\ .10^{-6}$ |
| 9 493 | $0,35.10^{-6}$ |
| 9 673 | $1,35.10^{-6}$ |
| 9 844 | $0,35.10^{-6}$ |
| 9 968 | $1,06.10^{-6}$ |
| 10 097 | $0,36.10^{-6}$ |
| 10 269 | $1,67.10^{-6}$ |
| 10 342 | $0,38.10^{-6}$ |
| 10 526 | $1,12.10^{-6}$ |
| 10 709 | $0,23.10^{-6}$ |

Ra C $\xrightarrow{\alpha}$ Ra C″. — Énergie de désintégration [4 et 5]

$\alpha_0 = 5\,612$ ekV et $\alpha_1 = 5\,550$ ekV.

Ra C″ $\xrightarrow{\beta}$ Ra D. — Énergie maximum du spectre β

1798 [24], 1700 [26], 1950 [10], 1800 [27].
(Valeur adoptée : 1800 ekV.)

Le spectre β n'est très probablement pas simple et doit comporter un très petit nombre de rayons très énergiques (6 MeV) trop rares pour être observés.

Pour retrouver la même énergie totale que dans l'autre voie de l'embranchement, par Ra C′, il est nécessaire d'admettre qu'une énergie de 4174 ekV est libérée sous forme de rayonnement γ. Celui-ci se produirait à chaque désintégration de Ra C″, c'est-à-dire que son intensité serait $3.10^{-4}$ par désintégration de Ra C. Cette faible intensité ne suffit pas à expliquer qu'on ne l'ait pas observé et il est permis de penser que l'énergie de 4174 ekV est libérée en deux fois.

Ra D $\xrightarrow{\beta}$ Ra E. — Énergie maximum du spectre β

35 ekV [35], 20 ekV [36], 25,5 ekV [28].
(Valeur adoptée : 35 ekV.)

L'émission de rayons β est suivie de celle de rayons γ dont les plus durs ont une énergie de 46,7 ekV, accompagnés de rayons très nombreux, d'environ 12 ekV [49]. On peut donc imaginer deux niveaux d'excitation principaux, conduisant à considérer le spectre β comme formé de deux composantes importantes, la plus molle ayant très probablement une énergie tout à fait faible, et la plus grande ayant une énergie d'au moins 35 ekV, ce qui n'est pas incompatible avec les résultats indiqués (*fig.* 1 et 2).

Fig. 1.

Ra E $\xrightarrow{\beta}$ Ra F. — Énergie maximum du spectre β

1070 [31], 1150 [29 et 52], 1250 [33], 1350 [27], 1190 [32], 1170 [18], 1220 [41].
(Valeur adoptée : 1220 ekV.)

Le spectre de Ra E est considéré comme le type des spectres simples et la désintégration n'est pas accompagnée de rayons γ, au moins en intensité appréciable.

Ra F $\xrightarrow{\alpha}$ Pb. — Énergie de désintégration α

5303 [3 et 5], 5297 [11].
(Valeur adoptée : 5300 ekV.)

Les rayons α ne présentent pas de structure fine.

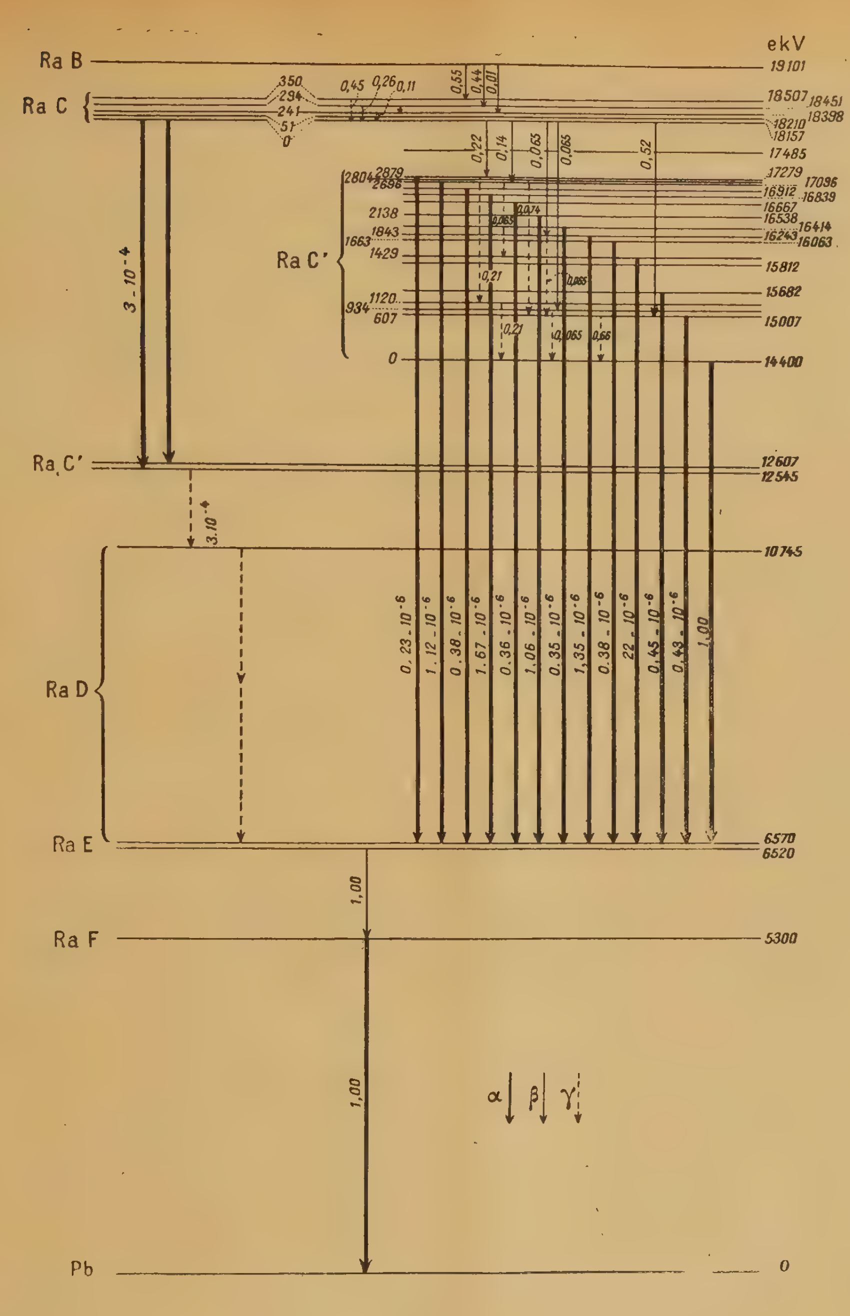



Fig. 2.

**Famille du thorium.** — Le schéma des désintégrations successives est le suivant :

$$\mathrm{Th\,B} \xrightarrow{\beta} \mathrm{Th\,C} \begin{cases} \xrightarrow{\beta} \mathrm{Th\,C'} \xrightarrow{\alpha} \\ \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Th\,C''} \xrightarrow{\beta} \end{cases} \mathrm{Pb},$$

rapport d'embranchement : 1/3 par Th C″.

Th B $\xrightarrow{\beta}$ Th C. — Énergie maximum du spectre β

Valeurs expérimentales (ekV) :
355 [22], 360 [41], 358 [50], 350 [27], 341 [1].
(Valeur adoptée : 350 ekV.)

Le spectre est complexe et ses deux composantes principales sont :

| | | |
|---|---|---|
| Énergie limite ekV............ | 174 | 350 |
| Probabilité .................... | 0,05 | 0,95 |

suivies chacune de l'émission de photons, l'énergie totale de désintégration étant 588 ekV.

Les rayonnements $\gamma$ amenant le noyau Th C à l'état fondamental sont principalement [14] :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Énergie ekV..... | 115 | 176 | 238 | 250 | 299 |
| Intensité........ | 0,02 | 0,01 | 0,9 | – | 0,05 |

Th C $\xrightarrow{\beta}$ Th C'. — Énergie maximum du spectre $\beta$

Valeurs expérimentales (ekV) :
2 200 [8, 22 et 31], 2 350 [48], 2 100 [51],
2 250 [24 et 25], 2 700 [37].
(Valeur adoptée : 2 250 ekV.)

Le spectre est complexe et ses composantes principales sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Energie limite ekV...... | 459 | 1 473 | 2 250 |
| Probabilité............ | 0,75 | 0,17 | 0,075 |

Si la plus grande partie des noyaux de Th C' sont formés dans l'état fondamental, près de 1/5$^e$ libèrent, sous forme de photons, une énergie de 726 ekV, probablement d'ailleurs en deux fois, puisque les expériences de Skobelzyn [45] ne mettent pas en évidence de rayonnement intense de cette énergie.

Le rayonnement $\gamma$ de 779 ekV correspondant à un niveau donné par l'étude des rayons $\alpha$ [3] peut être retrouvé par deux raies de conversion interne (raies $O_3$ et $Oa_3$ du spectre de raies de Surugue [46]).

Les rayons $\gamma$ émis par désintégration de Th C' sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Energie ekV ............ | 726 | 779 | 1 793 |
| Intensité................ | 0,2 | – | 0,075 |

Th C' $\xrightarrow{\alpha}$ Pb. — L'émission $\alpha$ comporte, en plus du groupe normal, des rayons de long parcours.

Les énergies de désintégration sont les suivantes :

Rayons normaux :

Valeurs expérimentales : 8 944 [6], 8 948 [3].
(Valeur adoptée : 8 948 ekV.)

Rayons de long parcours :

Valeurs expérimentales :
9 661, 9 674, 10 741 et 10 744 [3, 4 et 5]
et 9 669, 9 722, 10 740 [6].
(Valeurs adoptées : 9 674, 9 727 et 10 741, correspondant aux niveaux d'excitation de Th C'.)

Th C $\xrightarrow{\alpha}$ Th C''. — Les rayons $\alpha$ présentent une structure fine, avec les énergies de désintégration et intensités suivantes :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 709 | 5 728 | 5 873 | 6 161 | 6 200 | [4], |
| 0,01 | 0,002 | 0,02 | 0,70 | 0,27 | [5]. |

Il existe certainement encore des rayons $\alpha$ de moindre énergie aboutissant aux niveaux d'excitation supérieurs du noyau Th C''.

Les rayons $\gamma$ principaux sont les suivants [1, 12, 14, 21, 46] :

| Energie ekV. | Intensité. |
|---|---|
| 40 | 0,3 |
| 144 | 0,003 |
| 164 | 0,002 |
| 288 | 0,02 |
| 328 | 0,005 |
| 432 | 0,004 |
| 452 | 0,005 |
| 472 | 0,003 |

Th C'' $\xrightarrow{\beta}$ Pb. — Énergie maximum du spectre $\beta$

1 880 [8], 1 795 [24], 1 820 [41].
(Valeur adoptée : 1 820 ekV.)

Le spectre est très probablement complexe et les spectres partiels aboutissent aux différents niveaux d'énergie du noyau Th D, soit pour les principaux :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Énergie ekV......... | 1514 | 1586 | 1820 |
| Probabilité.......... | 0,7 | 0,18 | 0,1 |

Les rayons $\gamma$ correspondants sont les suivants [1, 12, 21, 46] :

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Énergie ekV.. | 234 | 252 | 277 | 301 | 511 | 583 | 812 | 2620 |
| Intensité..... | 0,006 | 0,02 | 0,1 | – | 0,18 | 0,7 | – | 1 |

Nous avons admis que le photon de 2620 ekV est émis après et non avant les autres rayonnements $\gamma$. Cette hypothèse est nécessitée par la confrontation des intensités des rayons $\gamma$, montrant que si le rayonnement de grande énergie est monochromatique, l'excitation des différents niveaux ne peut provenir que d'énergies différentes des rayons $\beta$ de Th C'', puisque les intensités des photons ne permettent pas de supposer qu'ils font passer l'atome successivement à ses différents niveaux d'excitation (voir *fig.* 3).

**Famille de l'actinium.** — Schéma de désintégration

$$\mathrm{AcB} \xrightarrow{\beta} \mathrm{AcC} \begin{cases} \xrightarrow{\beta} \mathrm{Ac\,C'} \xrightarrow{\alpha} \\ \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Ac\,C''} \xrightarrow{\beta} \end{cases} \mathrm{Pb},$$

rapport d'embranchement : 0,002 par Ac C'.

Ac B $\xrightarrow{\beta}$ Ac C. — Énergie maximum du spectre $\beta$ (ekV)

Valeurs expérimentales : 1 390 [41], 1 000 [27].
(Valeur adoptée : 1400 ekV.)

Le spectre est complexe et comprend deux compo-

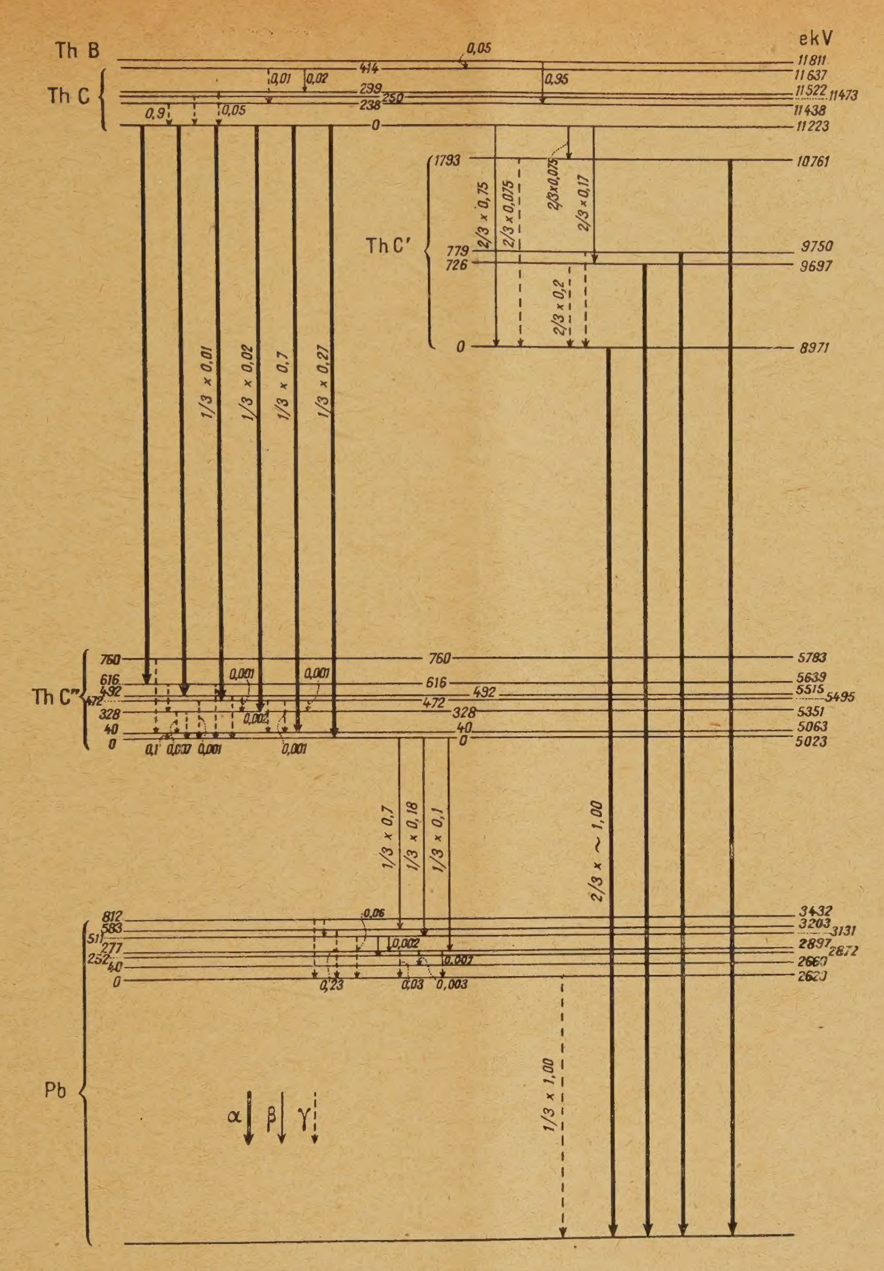



Fig. 3.

santes principales [43 et 47],

| | | |
|---|---|---|
| Énergie ekV | 571 | 1 400 |
| Probabilité | 0,2 | 0,8 |

la plus grande amenant au niveau fondamental de Ac C.

Le cinquième environ de la transition Ac B → Ac C fournit des rayons γ correspondant aux valeurs suivantes [47] :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Énergie ekV. | 65 | 83 | 404 | 425 | 487 | 764 | 829 |
| Intensité.... | 0,003 | - | 0,06 | 0,06 | 0,003 | 0,01 | 0,13 |

Ac C $\xrightarrow{\beta}$ Ac C'. — L'énergie du spectre n'a pas été mesurée directement. On peut seulement l'évaluer par différence à 640 ekV environ [47].

Ac C $\xrightarrow{\alpha}$ Ac C''. — Le rayonnement α a deux composantes :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Énergie | | 6 383 | 6 739 | [9] |
| Intensité | Valeurs expérimentales. | 0,16 | 0,84 | [40] |
| | | 0,23 | 0,77 | [9] |
| | | 0,14 | 0,86 | [47] |
| | Valeur adoptée | 0,15 | 0,85 | |

Il en résulte un rayonnement γ de 350 ekV d'intensité 0,15.

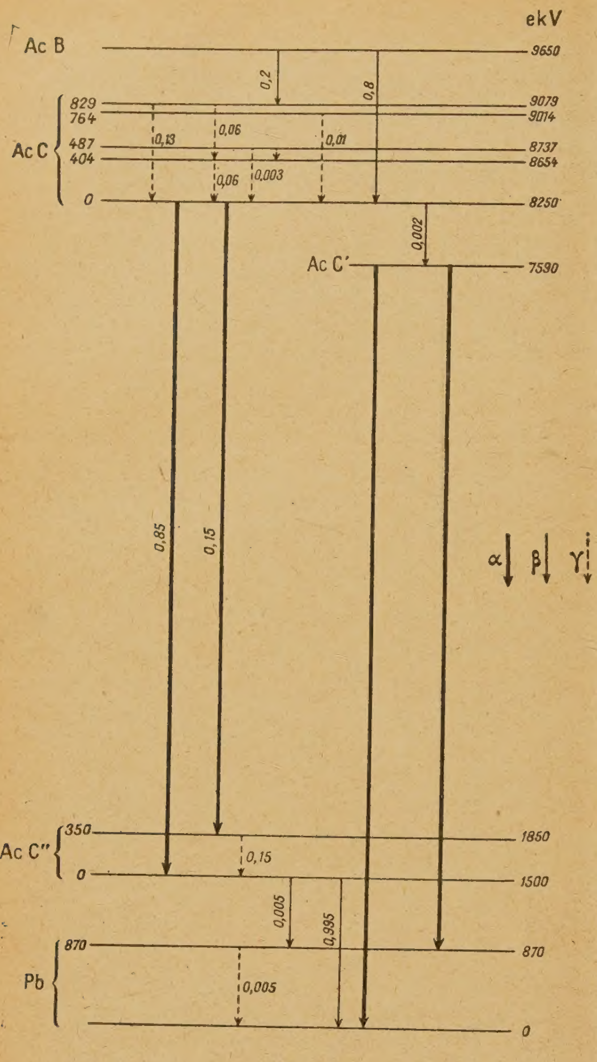



Fig. 4.

Ac C″ $\xrightarrow{\beta}$ Pb. — Énergie maximum du spectre :

Valeurs expérimentales (ekV) : 1600 [27], 1400 [41].

(Valeur adoptée : 1500 ekV.)

L'existence d'un rayonnement γ conduit à considérer ce spectre comme comprenant une composante plus molle, de 830 ekV, d'intensité 0,005 [47].

Le photon correspondant, de même intensité, a une énergie de 870 ekV.

Ac C′ $\xrightarrow{\alpha}$ Pb. — L'énergie de désintégration est 7590 ekV [9], et il n'a pas été mis en évidence de structure fine.

Compte tenu du niveau d'excitation de 870 ekV de Ac D, et de la faible proportion des noyaux se désintégrant suivant cette voie, on peut penser qu'elle existe quand même, mais on ne peut absolument rien dire sur l'intensité relative des deux groupes possibles de rayons α puisque l'énergie du groupe le plus lent (7590 — 870 = 6720) est presque égale à celle du groupe le plus important de Ac C (6739), de sorte qu'une expérience directe est impossible.

Manuscrit reçu le 20 février 1946.

BIBLIOGRAPHIE.


[1] Arnoult, *Ann. de Phys.*, 1939, p. 1.
[2] Black, *Proc. Roy. Soc.*, 1924, **106**, p. 632.
[3] Bowden, Lewis, etc., *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **139**, p. 617.
[4] Bowden, Lewis, etc., *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **142**, p. 347.
[5] Bowden, Lewis, etc., *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **145**, p. 247.
[6] Briggs, *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **118**, p. 549.
[7] Briggs, *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **139**, p. 638.
[8] Chalmers, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1929, **25**, p. 331.
[9] Curie et Rosenblum, *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, p. 1598.
[10] Devons et Neary, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1937, **33**, p. 154.
[11] Dupouy et Rosenblum, *J. de Physique*, 1933, **4**, p. 262.
[12] Ellis, *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **138**, p. 318.
[13] Ellis et Mott, *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **141**, p. 502.
[14] Ellis, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **143**, p. 350.
[15] Ellis, *Report International Congress on Physics*, London, 1934.
[16] Feather, *Phys. Rev.*, 1930, **35**, p. 1539.
[17] Feather, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1938, **34**, p. 81.
[18] Flammersfeld, *Zeits. für Phys.*, 1939, **112**, p. 727.
[19] Frilley, *Ann. de Phys.*, 1929, **11**, p. 483.
[20] Gamow, *Nature*, 1933, **131**, p. 618.
[21] Gamow, *Atomic Nuclei and Nuclear Transformations*, Oxford, 1937.
[22] Gurney, *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **109**, p. 540.
[23] Gurney, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, **112**, p. 380.
[24] Henderson, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **147**, p. 572.
[25] Ho, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1935, **31**, p. 119.
[26] Lecoin et Goldstein, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, p. 1169.
[27] Lecoin, *J. de Physique*, 1938, **9**, p. 81.
[28] Lee et Libby, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 252.
[29] Lyman, *Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 1.
[30] Magdwick, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1926, **112**, p. 380.
[31] Magdwick, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1927, **23**, p. 982.
[32] Martin et Townsend, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **170**, p. 190.
[33] O'Connor, *Phys. Rev.*, 1937, **52**, p. 203.
[34] Oppenheimer, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1936, **32**, p. 328.
[35] Richardson, *Proc. Roy. Soc.*, 1931, **133**, p. 367.
[36] Richardson et A. L. Smith, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **160**, p. 454.
[37] Richardson, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **162**, p. 391.
[38] Rosenblum et Valadares, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, p. 967.
[39] Rosenblum, Guillot et Pérey, *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, p. 1274.
[40] Rutherford et Wynn-Williams, *Proc. Roy. Soc.*, 1931, **133**, p. 351.
[41] Sargent, *Proc. Roy. Soc.*, 1933, **139**, p. 659.
[42] Sargent, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1933, **29**, p. 156.
[43] Sargent, *Can. Journ. of Res.*, 1939, **17**, p. 82.
[44] Schmidt, *Ann. der Phys.*, 1923, **17**, p. 54.
[45] Skobelzyn, *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, p. 1486.
[46] Surugue, *Ann. de Phys.*, 1937, **8**, p. 484.
[47] Surugue, *J. de Physique*, 1942, **4**, p. 71.
[48] Terroux et Alexander, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1932, **28**, p. 115.
[49] Tsien, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, p. 503.
[50] Valadares, *Ann. de Phys.*, 1934, **2**, p. 197.
[51] Wang, *Zeit. Phys.*, 1934, **87**, p. 633.
[52] Ward et Gray, *Can. Journ. of Research*, 1937, **15**, p. 42.

# MESURE DU PARCOURS DES RAYONS $\alpha$ DU PROTACTINIUM

Par M. BACHELET et G. BOUISSIÈRES.

**Sommaire.** — On a tracé dans des conditions comparables les courbes de Bragg du polonium et du protactinium. La valeur du parcours extrapolé des rayons $\alpha$ du protactinium déduite de la comparaison de ces courbes est de $3,52 \pm 0,02$ cm à 15° sous 760 mm de Hg. Le rayonnement $\alpha$ du protactinium ne semble pas être monocinétique.

Le parcours des rayons $\alpha$ du protactinium a été déterminé pour la première fois par Hahn et Meitner [1]. En 1922, Geiger [2] a donné pour le parcours extrapolé à 15° sous 760 mm de mercure la valeur de 3,67 cm. Plus récemment d'après Ringo [3] l'énergie des rayons $\alpha$ du protactinium, déterminée en utilisant un spectrographe magnétique à 60°, est égale à 5,053 MeV. Le parcours extrapolé, calculé d'après cette énergie serait de 3,61 cm.

Ayant préparé pour d'autres recherches un produit de quelques milligrammes à 50 pour 100 de protactinium, nous avons repris la mesure du parcours des rayons $\alpha$ de cet élément pour essayer de la préciser.

La méthode adoptée est celle de Bragg qui consiste à tracer la courbe de l'ionisation le long du faisceau de rayons $\alpha$.

L'appareil utilisé est celui construit par Consigny [4] à l'Institut du Radium pour son étude de l'ionisation produite par le rayonnement $\alpha$ du polonium. Cet appareil est du même type que celui employé par Bragg et Kleeman [5]. Il est étanche et permet de tracer les courbes de Bragg à diverses pressions. Le protactinium de période 32 000 ans étant un corps peu ionisant, nous avons dû utiliser une source de grande surface, pour qu'une couche mince de ce corps produise dans la chambre d'ionisation un courant mesurable à l'électromètre à quadrants. Les rayons étaient canalisés dans un angle solide de $4.10^{-2}$ stéradian par un dispositif à lamelles croisées analogue à celui imaginé par Mme Joliot-Curie [6].

La source de rayons $\alpha$ était constituée par un dépôt électrolytique de protactinium sur un disque de nickel de 4,5 cm de diamètre. L'électrolyse a été effectuée par la méthode indiquée par l'un de nous [7]. Le disque de nickel pris comme cathode était picéiné de façon que le dépôt ne se produire que sur une de ses faces. Pour que le protactinium se fixe uniformément, le disque était animé d'une vitesse de rotation égale à 150 t/min. autour d'un axe vertical. Un fil de platine enroulé en spirale au-dessus de la cathode jouait le rôle d'anode (*fig.* 1). La composition du bain électrolytique préparé à partir d'un produit protactinifère soigneusement

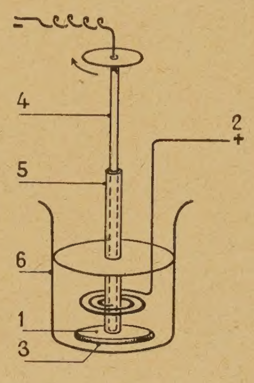



Fig. 1. — **1**, cathode en Ni; **2**, anode en Pt; **3**, protection de picéine; **4**, tige de laiton; **5**, isolant en caoutchouc; **6**, bécher de 250 cm³.

purifié de tous ses dérivés avait la composition suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Oxydes ($Ta_2O_5$, $ZrO_2$, $Pa_2O_5$). | 8,9 mg | contenant 3,4 mg de Pa |
| Acide fluorhydrique ($d = 1,19$). | 0,4 cm³ | |
| Eau ........................... | 100 » | |
| Triéthylamine ................. | Q. S. pour amener la solution au pH 6 | |

Avec un courant de 400 mA nous avons obtenu après 10 h d'électrolyse un très beau dépôt d'une activité égale à environ 75 U. E. S.

Ce dépôt transformé ultérieurement en oxyde a accusé un poids de 2,3 mg. On peut estimer que cette couche de matière représente un équivalent en air d'environ 0,5 mm. Une telle épaisseur de matière entraîne un déplacement du maximum de la courbe de Bragg, sensiblement égal à 0,25 mm, mais n'entache pas d'erreur la détermination du parcours extrapolé.

Pour éviter des erreurs systématiques pouvant

résulter d'un appareil comportant un canaliseur à lamelles et une chambre d'ionisation limitée par des grilles, nous avons déterminé le parcours extrapolé du protactinium, par comparaison avec celui du polonium qui est connu avec précision (3,87 cm à 15° sous 760 mm de Hg) [8].

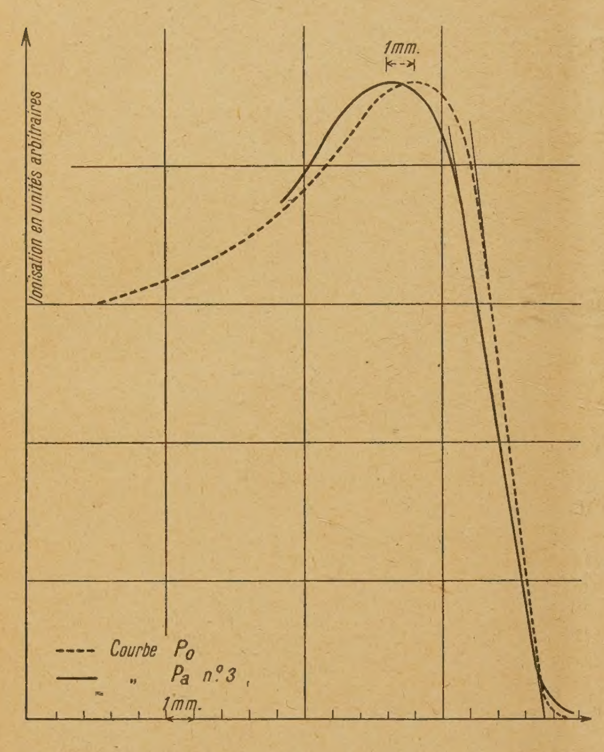



Fig. 2.

Les valeurs indiquées dans le tableau ci-contre sont déduites de 3 courbes de Bragg du protactinium résultant de mesures faites respectivement sous des pressions de 302, 196,5 et 167,5 mm de Hg. Pour chacune de ces pressions l'appareil a été étalonné en traçant la courbe du polonium pour une pression très voisine.

On peut donc admettre pour le parcours extrapolé du protactinium à 15° sous 760 mm de Hg la valeur moyenne

$$R_{Pa} = 3,52 \pm 0,02 \text{ cm}.$$

Cette valeur est inférieure à celles données par Geiger et Ringo (3,67 et 3,61 cm).

| Courbes. | $p$ de Hg. | Parcours à 15° sous 760 mm de Hg. |
|---|---|---|
| I......... | 302 mm | 3,50 mm |
| II........ | 196,5 | 3,54 |
| III........ | 167,5 | 3,52 |

Par ailleurs nous avons tracé la courbe n° 3 du protactinium ainsi que celle du polonium déduite de nos mesures, en prenant une valeur commune pour les maxima.

Il est à remarquer que si par une translation on fait coïncider le pied des tangentes d'inflexion, les abscisses des maxima diffèrent d'environ 1 mm (*fig.* 2).

Cet écart est supérieur à celui que laissait prévoir une déformation qui serait due uniquement à l'épaisseur de la source de protactinium, celle de polonium pouvant être considérée comme infiniment mince.

Cette anomalie pourrait s'expliquer en faisant l'hypothèse d'une structure fine du rayonnement $\alpha$ du protactinium.

Pour vérifier cette interprétation et déterminer avec une plus grande précision le parcours, nous avons entrepris en collaboration avec M. Tsien Sang-Tsiang l'étude de ce rayonnement avec un appareil constitué par une chambre différentielle associée à un amplificateur proportionnel.

Ce travail a été effectué à l'Institut du Radium. Nous exprimons notre vive reconnaissance à M. le Professeur Debierne qui nous a accueilli dans son laboratoire et à Mme Joliot-Curie qui nous a constamment aidés de ses conseils bienveillants.

L'un de nous remercie le Centre national de la Recherche scientifique qui lui a permis de poursuivre ces recherches.

Manuscrit reçu le 20 mars 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Hahn et Meitner, *Phys. Z.*, 1918, **19**, p. 208.
[2] H. Geiger, *Z. für Physik*, 1922, **8**, p. 45.
[3] R. Ringo, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 942.
[4] Consigny, *Thèse*, Paris, Institut du Radium, 1928.
[5] Bragg et Kleeman, *Phil. Mag.*, 1904, **8**, p. 726; 1905, **10**, p. 318.
[6] Mlle I. Curie, *Thèse Ann. de Physique*, 1925, série X, III, p. 299.
[7] G. Bouissières, *J. Phys. et le Rad.*, 1941, série VIII, **2**, p. 72.
[8] Mlle I. Curie, *Loc. cit.*

*Le Gérant :* Maurice Blondin. 122926 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1946.